

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.10.03

24 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-277648

[ST. 10/C]: [JP2002-277648]

出 願 人
Applicant(s): 旭化成株式会社



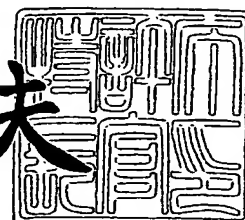
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020603

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成株式会社内

 【氏名】 黒田 義人

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成株式会社内

 【氏名】 渡辺 春美

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011187

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グリコール酸共重合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量80,000以上、かつ、グリコール酸単位含有率80モル%以上95モル%以下のグリコール酸共重合体であって、下記〔1〕及び〔2〕を満たすことを特徴とするグリコール酸共重合体。

〔1〕グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位を5.0モル%以上含有し、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長が1.50以下

〔2〕ジグリコール酸単位含有率が0.10モル%以下

【請求項2】 グリコール酸共重合体の重量平均分子量が100,000以上であることを特徴とする請求項1記載のグリコール酸共重合体。

【請求項3】 グリコール酸共重合体中のポリオール単位及びポリカルボン酸単位の含有率の総和が2.0モル%未満であることを特徴とする請求項1又は2記載のグリコール酸共重合体。

【請求項4】 グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長が1.20以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のグリコール酸共重合体。

【請求項5】 グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位が、少なくとも乳酸単位を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のグリコール酸共重合体。

【請求項6】 グリコール酸及び／又はその誘導体と、グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物とを出発原料として、重縮合して得られることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のグリコール酸共重合体。

【請求項7】 グリコール酸及び／又はその誘導体と、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体を含む、前記グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物、とからなる原料を用いて、重縮合によりグリコール酸共重合体を製造する方法であって、下記の〔工程（A）、（B）及び（C）〕を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のグリコー

ル酸共重合体の製造方法。

(A) 原料を、20℃以上160℃以下の範囲の反応温度で重縮合反応を行わせることによって、重量平均分子量700以上5,000以下のグリコール酸共重合体を製造する工程〔工程(A)〕。

(B) 〔工程(A)〕に引き続き、反応温度を100分以内に190℃まで昇温工程〔工程(B)〕。

(C) 〔工程(B)〕に引き続き、190℃以上300℃以下の範囲の反応温度で重縮合反応を行わせて、重量平均分子量10,000以上のグリコール酸共重合体を製造する際に、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に達するまでの重量平均分子量の増加量が、1時間あたり1,000以上となる条件下で重縮合反応を行わせる工程〔工程(C)〕。

【請求項8】 請求項7記載の方法により得られたグリコール酸共重合体を結晶化させ、固体状態を維持する温度で固相重合させることを特徴とする請求項1記載のグリコール酸共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子量グリコール酸共重合体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、高い熱安定性を有し、溶融成形加工時においても着色が少なく、ガスバリアー性材料として有用な、生分解性の高分子量グリコール酸共重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、自然環境保護の観点からプラスチック廃棄物問題が取りあげられるようになり、自然環境中で分解するポリマー及びその成形体が求められるようになっている。ポリグリコール酸及びその共重合体は、耐熱性、機械強度及び生分解性の点においてバランスに優れる上に、ガスバリアー性が極めて高いという特性を有する。このため、近年、容器、フィルム等の包装材料用途向けの生分解性高分子材料として注目を受け、成形体として十分な機械強度を有する高分子量ポリグ

リコール酸及びその共重合体の開発が進められている。

【0003】

しかしながら、グリコール酸単位を多く含有するポリグリコール酸及びその共重合体は、融点と分解温度との差が小さく、成形加工時の着色が著しい等の熱安定性が問題となる傾向にあった。

熱安定性を改善する試みとして、熱安定化剤としてリン系化合物を用いる方法が検討されているが、これらの方法では、十分な熱安定性を有するポリグリコール酸及びその共重合体は未だ得られていない。

【0004】

末端官能基を特定の化合物で反応させて熱安定性を向上させる方法（例えば、特許文献1参照）等が検討されている。この方法は、グリコール酸重合体の成形加工時の解重合を抑制するには効果的ではあるが、成形加工時の着色抑制に対する効果は未だ十分とはいえなかった。

一般に、熱分解を抑制するために成形加工温度を低下させる、すなわち、融点を低下させるために共重合を行うことは、通常、用いられる手段であり、グリコール酸重合体においても、種々の共重合体に関する検討がなされている。

【0005】

例えば、高分子量グリコール酸共重合体を得る方法として、グリコール酸及び／又はその誘導体を、一度、脱水縮合した後に、加熱分解してグリコール酸環状2量体エステル（以下、グリコリド、と略記する）を製造し、次いで、高純度に精製した後、触媒の存在下で、例えば、ラクチド（乳酸環状2量体エステル）、 ϵ -カプロラクトン、リンゴ酸エステル類の環状2量体、p-ジオキサノン、トリメチレンカーボネート等の共重合化合物と共に開環重合する方法が知られている（例えば、特許文献2、3、4、5参照）。

【0006】

しかしながら、上記の開環重合法により得られる、例えば、グリコリド-ラクチド共重合体等のグリコール酸共重合体は、共重合化合物単位が樹脂の1次構造中にブロック的に導入される傾向がある。そのため、共重合化合物単位の含有率が少ない場合には、十分に融点を低下させる効果が得られず、成形加工時に共重

合体が熱分解して着色する、耐熱エージング性が低い等、熱安定性の改善効果としては満足できる効果が得られていない。一方、更に融点を低下させるために共重合化合物単位の含有率を増加させた場合には、グリコール酸共重合体の特性であるガスバリアー性が低下する傾向があった。

【0007】

別の重合法として、主としてグリコール酸及び／又はその誘導体を、直接、重縮合させる方法がある。重縮合法は、開環重合法に比べて、共重合化合物単位を樹脂 1 次構造中にランダムに導入することが可能で、少量の共重合化合物単位の導入により大きく融点を低下させる効果がある。このため、成形加工性及びガスバリアー性を満足する共重合体を製造し得る重合方法としてこれまでに種々の検討がなされ、この重合方法によって製造されるグリコール酸共重合体が開示されている。

【0008】

例えば、特許文献 6 には、グリコール酸及びカルボキシル基を 1 分子中に 2 個以上含有するポリカルボン酸から得られる共重合体が開示されている。しかし、重量平均分子量 10 万以上の高分子量体に関する記載は一切無い。

例えば、グリコール酸単位と脂肪族ジカルボン酸単位、更に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体単位を含む共重合体（例えば、特許文献 7）、グリコール酸単位と脂肪族ジオール単位と脂肪族ジカルボン酸単位とからなる脂肪族ポリエステル共重合体（例えば、特許文献 8、9 参照、）、グリコール単位とグリコール酸単位及び／又は乳酸単位よりなり、溶液粘度が 0.35 以上である脂肪族ポリエステル（例えば、特許文献 10 参照）、ポリグリコール酸又はグリコリドとラクチドとの共重合体 [a] と、ジグリコール酸単位とジオール化合物単位とからなるポリエステル [b] とをエステル交換反応（[b] の含有量は、全質量に対して 2～50 質量％）して得られる共重合体（例えば、特許文献 11 参照）等が提案されているが、グリコール酸単位を多く含む共重合体の場合には、得られる樹脂の熱安定性は低く、成型加工時に著しく着色する傾向があった。

【0009】

一方、グリコール酸及び／又はその誘導体を原料として、グリコール酸共重合体を製造する方法についても、いくつか提案されている。

例えば、特許文献12には、ヒドロキシカルボン酸又はそのオリゴマーを、無機固体酸触媒とアルカリ金属土類系化合物触媒の存在下で重縮合させるポリヒドロキシカルボン酸の製造方法が開示されている。しかし、この公報には、重縮合によりプレポリマーを製造する際の詳細な条件の記載はなく、更に高分子量のグリコール酸重合体は得られていない。

【0010】

特許文献13には、グリコール酸メチルの加水分解物を重縮合してプレポリマーを生成させ、次いで、得られたプレポリマーを固相重合する高分子量ポリグリコール酸の製造方法が開示されているが、やはり、得られる樹脂の熱安定性は低く、成型加工時に著しく着色する傾向があった。

このように、グリコール酸単位を多く含むグリコール酸共重合体において、熔融成形時の熱安定性に優れ、更に、熔融成形加工によって得られる成形体が高い機械強度と高いガスバリアー性を有する、高分子量グリコール酸共重合体は全く知られていなかった。

【0011】

【特許文献1】

特開昭56-157422号公報

【特許文献2】

特開昭63-17929号公報

【特許文献3】

特開平2-209918号公報

【特許文献4】

特開平9-12689号公報

【特許文献5】

特開昭63-47731号公報

【特許文献6】

特表平7-501102号公報

【特許文献 7】

特開平 1 1 - 2 5 5 8 7 3 号公報

【特許文献 8】

特開平 8 - 3 2 9 6 号公報

【特許文献 9】

特開平 8 - 3 1 1 8 1 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 1 - 1 5 6 3 1 9 号公報

【特許文献 1 1】

特開昭 5 2 - 1 4 7 6 9 1 号公報

【特許文献 1 2】

特再平 0 9 - 8 0 8 2 2 0 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 1 1 - 1 3 0 8 4 7 号公報

【0 0 1 2】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い熱安定性を有し、高い温度における溶融成形加工時においても着色が少なく、優れた品質を有し、溶融成形加工によって得られる成形体が高いバリアー性と十分に高い機械強度を有する高分子量グリコール酸共重合体、及び工業的に簡便な方法により、前記共重合体を効率よく製造する方法を提供することにある。

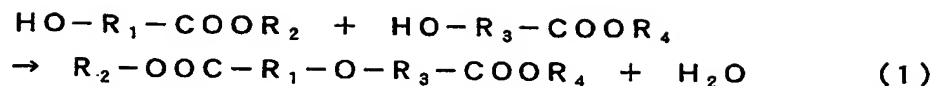
【0 0 1 3】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、グリコール酸及び／又はその誘導体を原料として、直接、溶融条件下で重縮合してグリコール酸共重合体を製造する際に、その重縮合初期に化学式（1）で示される副反応によってジグリコール酸単位が形成されること、及び製造条件によってグリコール酸共重合体中の前記ジグリコール酸単位の含有率が大きく変動することを見出した。

【0 0 1 4】

【化1】



【0015】

更に、得られるグリコール酸共重合体の1次構造と、熱安定性及び共重合体のガスバリアー性との関係について鋭意検討した結果、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位を特定量含むと共に、ジグリコール酸単位の含有量を特定量以下に低減させた共重合体であって、その重量平均分子量が80,000以上である共重合体が上記課題を解決することを見出した。

そして、グリコール酸及び／又はその誘導体を原料として、直接、熔融条件下で重縮合してグリコール酸共重合体を製造する際に、特定の分子量までの反応条件を特定の条件範囲内として重縮合を行うことにより、共重合体中に形成されるジグリコール酸単位の含有率が大幅、かつ、安定的に低減された高分子量グリコール酸共重合体が見出され、本発明を完成させるに至った。

【0016】

すなわち、本発明は、以下の通りである。

(1) 重量平均分子量80,000以上、かつ、グリコール酸単位含有率80モル%以上95モル%以下のグリコール酸共重合体であって、下記〔1〕及び〔2〕を満たすことを特徴とするグリコール酸共重合体。

〔1〕グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位を5.0モル%以上含有し、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長が1.50以下

〔2〕ジグリコール酸単位含有率が0.10モル%以下

(2) グリコール酸共重合体の重量平均分子量が100,000以上であることを特徴とする(1)に記載のグリコール酸共重合体。

【0017】

(3) グリコール酸共重合体中のポリオール単位及びポリカルボン酸単位の含有率の総和が2.0モル%未満であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のグリコール酸共重合体。

(4) グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長が1.20以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1つに記載のグリコール酸共重合体。

(5) グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位が、少なくとも乳酸単位を含むことを特徴とする(1)～(4)のいずれか1つに記載のグリコール酸共重合体。

(6) グリコール酸及び／又はその誘導体と、グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物とを出発原料として、重縮合して得られることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1つに記載のグリコール酸共重合体。

【0018】

(7) グリコール酸及び／又はその誘導体と、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体を含む、前記グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物、とからなる原料を用いて、重縮合によりグリコール酸共重合体を製造する方法であって、下記の〔工程(A)、(B)及び(C)〕を含むことを特徴とする(1)～(6)のいずれか1つに記載のグリコール酸共重合体の製造方法。

(A) 原料を、20℃以上160℃以下の範囲の反応温度で重縮合反応を行わせることによって、重量平均分子量700以上5,000以下のグリコール酸共重合体を製造する工程〔工程(A)〕。

(B) 〔工程(A)〕に引き続き、反応温度を100分以内に190℃まで昇温工程〔工程(B)〕。

(C) 〔工程(B)〕に引き続き、190℃以上300℃以下の範囲の反応温度で重縮合反応を行わせて、重量平均分子量10,000以上のグリコール酸共重合体を製造する際に、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に達するまでの重量平均分子量の増加量が、1時間あたり1,000以上となる条件下で重縮合反応を行わせる工程〔工程(C)〕。

(8) (7)に記載の方法により得られたグリコール酸共重合体を結晶化させ、固体状態を維持する温度で固相重合させることを特徴とする(1)に記載のグリコール酸共重合体の製造方法。

【0019】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明のグリコール酸共重合体の分子量は、重量平均分子量が80,000以上、好ましくは、100,000以上である。重量平均分子量が80,000未満の場合には、容器、フィルム等の成形品に必要な機械的強度が不十分である。重量平均分子量の上限には制限はないが、成形加工時の流動性を考慮すると、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは、700,000以下、最も好ましくは500,000以下である。

【0020】

本発明において、グリコール酸共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、80 m Mのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解したヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とする、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析法により算出される値のことをいう。具体的には、分子量既知の単分散ポリメタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルモノマーを標準物質とし、RI検出による溶出時間から求めた検量線を予め作成し、グリコール酸共重合体の溶出時間から重量平均分子量 (M_w) を算出することによって得られる値である。

【0021】

一般的に、GPC測定法により重量平均分子量、数平均分子量等の分子量が測られる。しかし、グリコール酸単位を、概ね80モル%以上含有する重合体又は共重合体の分子量を、この重合体又は共重合体が可溶なヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とし、更に、単分散ポリメタクリル酸メチルと、必要に応じて、メタクリル酸メチルモノマーを標準物質として測定する際には、溶離液中のトリフルオロ酢酸ナトリウムの有無、又は溶離液中のトリフルオロ酢酸ナトリウムの濃度によって、得られる分子量測定値が大きく変動する。具体的には、トリフルオロ酢酸ナトリウムを含有しない溶離液、又はこの化合物の添加量が少ない溶離液を用いてGPC測定する場合には、分子量測定値が著しく大きい、再現性のない値となる。

【0022】

本発明のグリコール酸共重合体中に含まれるグリコール酸単位の含有率は80

モル%以上95モル%以下、好ましくは82モル%以上94モル%以下、より好ましくは83モル%以上93モル%以下、最も好ましくは85モル%以上92モル%以下の範囲である。グリコール酸単位の含有率が80モル%未満の場合には、共重合体のガスバリアー性が不十分であると共に、共重合体を溶融成形して得られる成形体の強度、弾性率等の機械的物性が不十分であり、グリコール酸単位の含有率が95モル%を越えると、共重合体の熱安定性が著しく低下し、溶融成形加工時における着色が顕著となる。

本発明のポリグリコール酸共重合体は、下記〔1〕及び〔2〕を満足することが必要である。

【0023】

〔1〕本発明のグリコール酸共重合体は、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位を5.0モル%以上含有し、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長が1.50以下、好ましくは1.20以下、より好ましくは1.10以下、最も好ましくは1.07以下である。

グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の含有率が5.0モル%未満の場合には、共重合体の熱安定性が低下し、溶融成形加工時における着色が顕著となる。平均連鎖長 γ が1.50を越える場合は、共重合化合物がブロック的に導入されていることを示しており、共重合によるグリコール酸共重合体の融点低下効果が不十分なために、成形加工性を悪化させ、更には、グリコール酸共重合体のガスバリアー性の低下をきたす。

【0024】

グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長とは、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒とし、プロトン完全デカップル条件における ^{13}C -NMR測定法により得られるカルボニル基のスペクトルパターンから算出される積分値を元に、計算により求めたグリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長（以下、 γ 、と標記する）の値のことをいう。具体的には、前記方法により測定して得られた、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位が隣り合った2連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値を α とし、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位とグリコール酸単位とが隣り

合った2連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値、及びグリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位とヒドロキシカルボン酸単位を除くその他の構造単位とが隣り合った2連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値の総和を β として、数式(1)によって算出される値 γ のことを言う。

【0025】

【数1】

$$\gamma = \alpha / \beta + 1 \quad (1)$$

【0026】

二種以上の、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位を有する場合に、グリコール酸単位以外の二種以上のヒドロキシカルボン酸単位が隣り合った2連鎖を、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の2連鎖として計算する。

グリコール酸共重合体に共重合されるグリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位としては、例えば、乳酸単位、2-ヒドロキシブタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルブタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-エチルブタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-エチルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-プロピルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ブチルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-エチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-プロピルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ブチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ペンチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-エチルヘプタノイックアシッド単位、

2-ヒドロキシ-2-プロピルヘプタニックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ブチルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ペンチルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ヘキシルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-エチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-プロピルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ブチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ペンチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ヘキシルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ヘプチルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシプロパノイックアシッド単位、3-ヒドロキシブタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシペンタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、3-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチルブタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチルペンタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エチルペンタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチルヘキサノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エチルヘキサノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘキサノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エチルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-ブチルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エチルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-プロピルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-ブチルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-ペンチルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシブタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシペンタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、4-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチルペンタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチルヘキサノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-エチルヘキサノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチルヘプタノイ

ックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-エチルヘプタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-プロピルヘプタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-エチルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-プロピルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-ブチルオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシペンタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、5-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-5-メチルヘキサノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-5-メチルヘプタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-5-エチルヘプタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-5-メチルオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-5-エチルオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-5-プロピルオクタノイックアシッド単位、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、6-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、6-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、6-ヒドロキシ-6-メチルヘプタノイックアシッド単位、6-ヒドロキシ-6-メチルオクタノイックアシッド単位、6-ヒドロキシ-6-エチルオクタノイックアシッド単位、7-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、7-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、7-ヒドロキシ-7-メチルオクタノイックアシッド単位、8-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、12-ヒドロキシステアリックアシッド単位、16-ヒドロキシヘキサデカノイックアシッド単位等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位、ヒドロキシ安息香酸単位等の芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、グリセリン酸単位、ジグリセリン酸単位等の多価ヒドロキシカルボン酸単位等が挙げられる。更には、ヘテロ原子を含むヒドロキシカルボン酸単位、例えば、2-ヒドロキシエトキシ酢酸単位、2-ヒドロキシプロポキシ酢酸単位等が挙げられる。これらの内、単位構造内に不斉炭素を有するものに関しては、D体、L体又はこれらの混合物を用いることができる。これらを単独、又は二種以上を混合して用いることも可能である。

【0027】

これらの内、好ましく用いられるヒドロキシカルボン酸単位は、乳酸単位、3

ーヒドロキシブチリックアシッド単位、4ーヒドロキシブチリックアシッド単位、3ーヒドロキシバレリックアシッド単位、6ーヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、12ーヒドロキシステアリックアシッド単位、16ーヒドロキシヘキサデカノイックアシッド単位、グリセリン酸単位又はこれらの混合単位であり、原料入手の容易性から乳酸単位が好ましい。

【0028】

[2] 本発明のグリコール酸共重合体のジグリコール酸単位含有率が0.10モル%以下、好ましくは0.09モル%以下、より好ましくは0.08モル%以下の範囲である。

共重合体中のジグリコール酸単位の含有率が0.10モル%を越える場合には、成形加工時における樹脂の熱安定性又は耐熱エージング性が低下する。

本発明において、グリコール酸共重合体中のジグリコール酸単位の含有率は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析装置を用い、以下の条件により求める。

【0029】

すなわち、微粉碎後に、真空条件下、80℃で6時間乾燥したグリコール酸共重合体5gを秤量し、室温で20mlの8N-NaOH水溶液10mlにて48時間加水分解し、濃塩酸水溶液12.5mlで酸性条件とした水溶液をサンプル溶液とする。サンプル水溶液を、0.75質量%の燐酸水溶液を溶離液として、カラム温度40℃、溶離液流量1ml/分の条件下でカラム（カラム構成は、昭和電工（株）製RSpak（登録商標）KC-811を2本直列で接続したものからなる）を通し、UVディテクター（波長210nm）により検出された、対応するジグリコール酸に相当するピークの吸光度を測定し、別途作成した該当するジグリコール酸の検量線を用いて、乾燥して秤量した該樹脂に対して存在するジグリコール酸単位の含有率をモル%として算出することによって得られた値である。

本発明のグリコール酸共重合体には、[1] 及び [2] 以外に、その他の共重合単位として、ポリオール単位及びポリカルボン酸単位を共重合することもできる。

【0030】

その他の共重合単位として用いられるポリオール単位は、水酸基を2個以上含むものであり、炭素数2～20のものが好ましい。このようなポリオール単位として、例えば、エチレングリコール単位、1, 3-プロパンジオール単位、1, 2-プロパンジオール単位、1, 4-ブタンジオール単位、2, 3-ブタンジオール単位、1, 5-ペンタンジオール単位、1, 6-ヘキサンジオール単位、1, 7-ヘプタンジオール単位、1, 8-オクタンジオール単位、1, 9-ノナンジオール単位、1, 10-デカンジオール単位、1, 12-ドデカンジオール単位、1, 4-シクロヘキサンジオール単位、1, 2-シクロヘキサンジオール単位、1, 3-シクロヘキサンジオール単位、ネオペンチルグリコール単位等の脂肪族ジオール単位、ビスフェノールA単位等の芳香族ジオール単位、更に、ヘテロ原子を含むジオール単位、例えば、ジエチレングリコール単位、トリエチレングリコール単位、テトラエチレングリコール単位等が、更に、グリセリン単位、ブタン-1, 2, 3-トリオール単位等のトリオール単位、澱粉単位、グルコース単位、セルロース単位、ヘミセルロース単位、キシラン単位、キシロース単位、キシリトール単位、ペンタエリスリトール単位、キチン単位、キトサン単位、デキストリン単位、デキストラン単位、カルボキシメチルセルロース単位、アミロペクチン単位、グリコーゲン単位等の多糖類単位が挙げられる。これらは単独で、又は二種以上混合して用いることができる。不斉炭素原子を有し、光学異性体が存在する化合物を用いることもできる。

【0031】

これらのポリオール単位の内、前記の脂肪族ジオール単位、トリオール単位及び多糖類単位が好ましく用いられる。

その他の共重合単位として用いられるポリカルボン酸単位は、カルボキシル基を2個以上含むものであり、炭素数が2～20のポリカルボン酸単位が好ましい。このようなポリカルボン酸単位として、例えば、シュウ酸単位、マロン酸単位、グルタル酸単位、コハク酸単位、アジピン酸単位、ピメリン酸単位、スベリン酸単位、アゼライン酸単位、セバシン酸単位、ウンデカン二酸単位、ドデカン二酸単位、フマル酸単位、マレイン酸単位、ジグリコール酸単位、1, 4-シクロ

ヘキサンジカルボン酸単位等の脂肪族ジカルボン酸単位、フタル酸単位、イソフタル酸単位、テレフタル酸単位等の芳香族ジカルボン酸単位、プロパントリカルボン酸単位、トリメリット酸単位、ピロメリット酸単位等のトリカルボン酸単位、エチレンジアミン四酢酸単位等のテトラカルボン酸単位等が挙げられる。これらは単独、又は二種以上混合して用いることができる。これらのポリカルボン酸単位の内、上記の脂肪族ジカルボン酸単位及びトリカルボン酸単位が好ましい。

【0032】

更に、本発明の効果を損なわない範囲で、これまでに例示した共重合成分以外の共重合成分を導入することも可能である。このような共重合成分としては、例えば、グリシン単位、(+) -アラニン単位、 β -アラニン単位、(-) -アスパラギン単位、(+) -アスパラギン酸単位、(-) -システイン単位、(+) -グルタミンサン単位、(+) -グルタミン単位、(-) -ヒドロキシリシン単位、(-) -ロイシン単位、(+) -イソロイシン単位、(+) -リシン単位、(-) -メチオニン単位、(-) -セリン単位、(-) -トレオニン単位、(+) -バリン単位、アミノ酪酸単位、アザセリン単位、アルギニン単位、エチオニン単位等のアミノ酸単位、例えば、ヒドラジン単位、メチルヒドラジン単位、モノメチレンジアミン単位、ジメチレンジアミン単位、トリメチレンジアミン単位、テトラメチレンジアミン単位、ペンタメチレンジアミン単位、ヘキサメチレンジアミン単位、ヘプタメチレンジアミン単位、オクタメチレンジアミン単位、ノナメチレンジアミン単位、デカメチレンジアミン単位、ウンデカメチレンジアミン単位、ドデカメチレンジアミン単位等の多価アミン単位、例えば、プロパンラクタム単位、 α -ピロリドン単位、 α -ピペリドン単位、 ϵ -カプロラクタム単位、 α -メチルーカプロラクタム単位、 β -メチルーカプロラクタム単位、 γ -メチルーカプロラクタム単位、 δ -メチルーカプロラクタム単位、 ϵ -メチルーカプロラクタム単位、N-メチルーカプロラクタム単位、 β 、 γ -ジメチルーカプロラクタム単位、 γ -エチルーカプロラクタム単位、 γ -イソプロピルーカプロラクタム単位、 ϵ -イソプロピルーカプロラクタム単位、 γ -ブチルーカプロラクタム単位、 γ -ヘキサシクロベンジルーカプロラクタム単位、 ω -エナントラクタム単位、 ω -カプリルラクタム単位、カプリロラクタム単位、ラウロラク

タム単位等のラクタム単位、等が挙げられる。これらは単独、又は二種以上混合して用いるができる。前記の化合物の内、不斉炭素原子を有し、光学異性体が存在する化合物も用いることができる。

【0033】

本発明の共重合体としては、上記の構成単位の内、(イ)グリコール酸単位、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位及びジグリコール酸単位から構成されるグリコール酸共重合体、及び(ロ)グリコール酸単位、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位、ジグリコール酸単位、並びにポリオール単位及び／又はポリカルボン酸単位から構成されるグリコール酸共重合体が好ましい。

グリコール酸共重合体が、前記ポリオール単位及び／又はジグリコール酸単位以外のポリカルボン酸単位を含む場合には、ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めたポリカルボン酸単位の含有率の総和が2.0モル%未満であることが好ましい。ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めたポリカルボン酸単位の含有率の総和が2.0モル%を越えると、グリコール酸共重合体のガスバリアー性が低下する場合がある。

【0034】

ポリオール単位及び／又はポリカルボン酸単位をグリコール酸共重合体中に有する場合には、ポリオール単位及び／又はポリカルボン酸単位の量は、グリコール酸共重合体に導入されるジグリコール酸単位の量を考慮して、各々のヒドロキシ基の合計量と、各々のカルボキシル基の合計量が実質的に等量であることが好ましい。

本発明のグリコール酸共重合体の末端分子構造は限定されないが、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

次に、本発明のグリコール酸共重合体の製造方法の例を説明するが、本発明の共重合体の製造法はこれに限定されるものではない。

【0035】

本発明のグリコール酸共重合体は、グリコール酸及び／又はその誘導体と、グ

リコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体を含む、前記グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物、とからなる原料を用いて、下記の【工程（A）、（B）及び（C）】の工程を含む重縮合によりグリコール酸共重合体を製造することができる。

（A）原料を、20℃以上160℃以下の範囲の反応温度で重縮合反応を行わせることによって、重量平均分子量700以上5,000以下のグリコール酸共重合体を製造する工程【工程（A）】。

（B）【工程（A）】に引き続き、反応温度を100分以内に190℃まで昇温する工程【工程（B）】。

（C）【工程（B）】に引き続き、190℃以上300℃以下の範囲の反応温度で重縮合反応を行わせて、重量平均分子量10,000以上のグリコール酸共重合体を製造する際に、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に達するまでの重量平均分子量の増加量が、1時間あたり1,000以上となる条件下で重縮合反応を行わせる工程【工程（C）】。

【0036】

原料の組成は、原料の種類や反応条件によっても異なるが、重縮合後に本発明の範囲のグリコール酸共重合体組成となるように適宜決定される。好ましい組成は、グリコール酸及び／又はその誘導体を、グリコール酸単位の含有率として80モル%以上95モル%以下と、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体を、ヒドロキシカルボン酸単位の含有率として5.0モル%以上含む、前記グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物を含む範囲である。

【0037】

本発明において、原料として用いられるグリコール酸とは、グリコール酸の単量体又はそのオリゴマーである。オリゴマーの重量平均分子量は、本発明におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量の測定法と同様の方法で求めた場合、700未満である。したがって、本発明においては、原料として、グリコール酸、グリコール酸オリゴマー、グリコール酸誘導体及びグリコール酸オリゴマーの誘導体から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。

【0038】

原料として用いられるグリコール酸の誘導体としては、前記のグリコール酸と、炭素数1以上10以下のアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール等とのエステルや、グリコール酸の環状2量体エステルであるグリコリド等が挙げられる。

グリコール酸及び／又はその誘導体を単独、又は二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】

本発明において原料として用いられるグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸は、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸の単量体又はそのオリゴマーである。オリゴマーの重量平均分子量は、本発明におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量の測定法と同様の方法で求めた場合、700未満である。したがって、本発明においては、原料として、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸オリゴマー、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸誘導体及びグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸オリゴマー誘導体から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。

【0040】

グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合させるグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、2-ヒドロキシブタノイックアシッド、2-ヒドロキシペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルブタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルブタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルヘキサノ

イックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ペンチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルヘプタニックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ペンチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ヘキシルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ペンチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ヘキシルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ヘプチルオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシプロパノイックアシッド、3-ヒドロキシブタノイックアシッド、3-ヒドロキシペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルブタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-ブチルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-プロピルオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-ブチルオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-ペンチルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシブタノイックアシッド、4-ヒドロキシペンタノイックアシッド、4-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、4-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、4-ヒドロキシオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルペンタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルヘ

キサノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-エチルヘキサノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルヘプタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-エチルヘプタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-プロピルヘプタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-エチルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-プロピルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-ブチルオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシペンタノイックアシッド、5-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、5-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、5-ヒドロキシオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-メチルヘキサノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-メチルヘプタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-エチルヘプタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-メチルオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-エチルオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-プロピルオクタノイックアシッド、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、6-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、6-ヒドロキシオクタノイックアシッド、6-ヒドロキシ-6-メチルヘプタノイックアシッド、6-ヒドロキシ-6-メチルオクタノイックアシッド、6-ヒドロキシ-6-エチルオクタノイックアシッド、7-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、7-ヒドロキシオクタノイックアシッド、7-ヒドロキシ-7-メチルオクタノイックアシッド、8-ヒドロキシオクタノイックアシッド、12-ヒドロキシステアリックアシッド、16-ヒドロキシヘキサデカノイックアシッド等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、グリセリン酸、ジグリセリン酸等の多価ヒドロキシカルボン酸類等を挙げることができる。その他、ヘテロ原子を含むヒドロキシカルボン酸、例えば、2-ヒドロキシエトキシ酢酸、2-ヒドロキシプロポキシ酢酸等が挙げられる。更には、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類を挙げることができる。これらは単独、又は二種以上混合して用いられる。

【0041】

グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸誘導体としては、上記のヒドロキシカルボン酸と炭素数1以上10以下のアルコール、例えば、メタノール、エタノ

ール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等とのエステル等や、乳酸の環状2量体エステルであるラクチド等が挙げられる。これらは単独、又は二種以上を混合して用いられる。

好ましく用いられるヒドロキシカルボン酸及びその誘導体は、乳酸、3-ヒドロキシブチリックアシッド、4-ヒドロキシブチリックアシッド、3-ヒドロキシバレリックアシッド、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、12-ヒドロキステアリックアシッド、16-ヒドロキシヘキサデカノイックアシッド、グリセリン酸、これらの誘導体、これらの混合物等が挙げられる。原料入手の容易性から乳酸がより好ましく用いられる。

本発明においては、グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物として、本発明の範囲を逸脱しない範囲の量のポリオール、ポリカルボン酸及び／又はその誘導体等の化合物を用いることもできる。

【0042】

このようなポリオールとしては、水酸基を2個以上含む化合物が挙げられ、炭素数2～20のポリオールが好ましい。ポリオールとして、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールA等の芳香族ポリオール、ヘテロ原子を含むジオール、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が、更に、グリセリン、ブタン-1,2,3-トリオール等のトリオール、澱粉、グルコース、セルロース、ヘミセルロース、キシラン、キシロース、キシリトール、ペンタエリスリトール、キチン、キトサン、デキストリン、デキストラン、カルボキシメチルセルロース、アミロペクチン、グリコーゲン等の多糖類が挙げられる。これらは単独、又は二種以上を混合して用いられる。これらのポリオール類の内、前記の脂肪族ジオール類、トリオール類、多糖類等が好ましい。

【0043】

ポリカルボン酸としては、カルボキシル基を2個以上含む化合物が挙げられ、炭素数が2～20のポリカルボン酸が好ましい。ポリカルボン酸として、例えば、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、ジグリコール酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のトリカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸等のテトラカルボン酸等が挙げられる。これらは単独、又は二種以上を混合して用いられる。

【0044】

ポリカルボン酸誘導体としては、対応するポリカルボン酸と、炭素数1以上10以下のアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等とのエステル、グリコール酸とのエステル、対応するポリカルボン酸無水物等の誘導体等が挙げられる。

これらのポリカルボン酸の内、前記の脂肪族ジカルボン酸及び／又はその誘導体、トリカルボン酸及び／又はその誘導体が好ましい。

【0045】

その他、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、アミノ酸、多価アミン、ラクタム等を共重合成分として用いることができる。

アミノ酸としては、炭素数2～20のアミノ酸が好ましい。アミノ酸として、例えば、グリシン、(+) -アラニン、 β -アラニン、(-) -アスパラギン、(+)-アスパラギン酸、(-) -システイン、(+)-グルタミンサン、(+)-グルタミン、(-) -ヒドロキシリシン、(-) -ロイシン、(+)-イソロイシン、(+)-リシン、(-) -メチオニン、(-) -セリン、(-) -トレオニン、(+)-バリン、アミノ酪酸、アザセリン、アルギニン、エチオニン等が挙げられる。

【0046】

多価アミンとしては、炭素数0～20の多価アミンが好ましい。アミンとして、例えば、ヒドラジン、メチルヒドラジン、モノメチレンジアミン、ジメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。

【0047】

ラクタムとしては、炭素数2～20のラクタムが好ましい。ラクタムとして、例えば、グリシン無水物、プロパンラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン、 ϵ -カプロラクタム、 α -メチル- ϵ -カプロラクタム、 β -メチル- ϵ -カプロラクタム、 γ -メチル- ϵ -カプロラクタム、 δ -メチル- ϵ -カプロラクタム、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラクタム、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、 β , γ -ジメチル- ϵ -カプロラクタム、 γ -エチル- ϵ -カプロラクタム、 γ -イソプロピル- ϵ -カプロラクタム、 ϵ -イソプロピル- ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチル- ϵ -カプロラクタム、 γ -ヘキサシクロベンジル- ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントラクタム、 ω -カプリルラクタム、カプリロラクタム、ラウロラクタム、カプロラク톤の2量体等が挙げられる。

【0048】

前記の化合物の内、不斉炭素原子を有し、D体、L体、及びD/L混合体が存在し得るものを用いることができる。

グリコール酸及び／又はその誘導体、並びにグリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物の形態については限定はなく、水溶液状、結晶状、液状、溶液状等の性状のものを用いることができる。

重縮合に際して、触媒を加えずに実施することができるが、重縮合速度を高める為に、必要に応じて触媒を用いることができる。

【0049】

触媒としては、元素周期律表IA、IIA、IIIA、IV、VA、VIII、IVB、VB族の金属、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属アルコキサイド、金属スルホン酸塩等が挙げられる。例えば、チタン、ジルコニウム、ニオ

ブ、タングステン、亜鉛、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物、弗化錫、弗化アンチモン、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸錫、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、等の金属塩、炭酸亜鉛、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化鉄、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、水酸化銅、水酸化亜鉛等の金属水酸化物等、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、酢酸亜鉛、酢酸錫、オクタン酸錫、ステアリン酸錫、乳酸鉄、乳酸錫等の金属カルボン酸塩、マグネシウム、ランタノイド、チタン、ハフニウム、鉄、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属のアルコキサイド、ジブチルスズオキサイド等の有機金属、メタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸錫、p-トルエンスルホン酸錫等の有機スルホン酸塩、アンバーライト、ダウエックス等のイオン交換樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの触媒を一種、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0050】

これらの触媒種は、例えば、原料モノマー又は水溶液を含むモノマー溶液に直接添加したり、重縮合物を得た後に添加して使用されるが、この他にも、必要に応じて、水及び／又はヒドロキシカルボン酸存在下で加水分解した後に、原料モノマーや、重縮合物に対して添加して使用してもよい。

ここでいう重縮合物は、さらなる溶融重合が可能で有れば、分子量等には制限はない。

触媒の使用量は、好ましくは、原料として用いたモノマー 1 g 当たり、金属原子として 1×10^{-10} モル以上 1×10^{-2} モル以下の範囲である。原料として用いたモノマー 1 g 当たりに使用する触媒量が、金属原子として 1×10^{-10} モル未満の場合には、重縮合速度を高める効果が十分に発揮されず、 1×10^{-2} モルを越える場合には、樹脂の着色等の副反応が著しく増大する傾向がある。

【0051】

重縮合中の熱劣化による着色を抑えるために、着色防止剤を添加して重縮合反応を行ってもよい。着色防止剤は、そのまま、又は適当な液体に溶解又は混合して反応系に添加することができる。着色防止剤の添加時期の制限はなく、原料モノマーの濃縮又は縮合過程から、実質的に重縮合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加してもよい。添加は一括でも分割でもよい。

重縮合に使用される熱安定化剤としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ポリリン酸モノエチルエステル、ポリリン酸ジエチルエステル、ピロリン酸、ピロリン酸トリエチル、ピロリン酸ヘキサメチルアミド、亜リン酸、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、トリス（2-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジtert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 5-ジtert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-5-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェニル）ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（モノ及びジノニルフェニル）ホスファイト等のリン酸系化合物等が好ましく用いられる。

【0052】

これらの熱安定化剤は、単独、又は二種以上を組み合わせ使用することができる。熱安定化剤の添加率は、原料のモノマーに対して、好ましくは0.0005質量%以上10質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上6質量%以下の範囲である。熱安定化剤の添加率が10質量%を越えて添加しても着色を防止する効果が増加せず、添加率が0.0005質量%未満では着色を防止する効果が十分に現れない。これらの熱安定化剤の添加時期の制限はなく、原料水溶液に直接添加するか、重縮合反応の実施途中で添加するか、更には、重合反応終了後に添加することが可能である。

【0053】

次に、本発明のグリコール酸共重合体を製造する際の、[工程（A）、（B）及び（C）]について、説明する。

[工程（A）]

〔工程（A）〕では、グリコール酸及び／又はその誘導体と、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体を含む、前記グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物、とからなる原料を用い、20℃以上160℃以下の範囲の温度で重縮合反応を行わせることによって、重量平均分子量700以上5,000以下、好ましくは1,000以上4,000以下、より好ましくは1,200以上3,000以下のグリコール酸共重合体を製造する。

【0054】

重縮合反応温度が20℃未満の場合には、反応速度が極めて遅くなる。反応温度が160℃を越える場合には、重縮合反応速度は速くなるが、得られるグリコール酸共重合体中に副反応で生成するジグリコール酸単位の形成量が増大し、引き続いて実施される重縮合工程において、高分子量化が困難となるばかりでなく、得られるグリコール酸共重合体の熱安定性が低下する。

〔工程（A）〕で得られるグリコール酸共重合体の重量平均分子量が700未満の場合には、引き続いて行われる高い反応温度における重縮合条件下において、ジグリコール酸単位の形成量を抑制するには不十分である。本工程で得られるグリコール酸共重合体の重量平均分子量が5,000を越える場合には、グリコール酸共重合体の組成、共重合化合物の種類及び分子量によっても異なるが、グリコール酸共重合体が析出しやすくなるため、熔融状態での重縮合の継続が困難となる。

【0055】

〔工程（A）〕の反応温度が20℃以上160℃以下の範囲であれば、反応中、一定である必要はなく、徐々に昇温、徐々に降温、又はこれらの組み合わせであってもよい。

〔工程（A）〕の反応は、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、低級飽和炭化水素等の不活性ガス雰囲気下及び／又は減圧下で行うことが好ましい。減圧条件下で反応を実施する場合、グリコール酸共重合体の組成、共重合化合物の種類、反応温度によっても異なるが、圧力は、通常、1.3Pa以上 1.014×10^5 Pa以下の範囲である。この際、常圧下、常圧下において不活性ガスを流通させる方法、減圧下、減圧下において不活性ガ

スを流通させる方法やこれらの組み合わせ、更には、反応温度及び／又は操作圧力を多段階に調節しながら重縮合させる方法が好ましい。反応は、反応器を一器又は複数器を組み合わせで行うこともできる。

【0056】

〔工程（B）〕

〔工程（B）〕においては、〔工程（A）〕で得られた重量平均分子量700以上5,000以下のグリコール酸共重合体を、〔工程（A）〕の反応温度から、引き続いて、100分以内、好ましくは80分以内、より好ましくは60分以内に、190℃まで昇温する。

昇温後の反応温度が190℃未満の場合、又は190℃までの昇温時間が100分を越える場合には、重縮合反応速度に対するジグリコール酸単位の形成反応速度が十分に小さくないため、引き続いて実施する〔工程（C）〕の重縮合反応によって、溶融熱安定性に優れた、高分子量のグリコール酸共重合体を得ることができない。

【0057】

〔工程（A）〕における反応温度から190℃までの反応温度は、100分以内に昇温することができれば、一定速度である必要はない。徐々に昇温しても、前記温度範囲内で一度昇温を停止して一定温度を保った後に、再度昇温することも可能である。

本工程における昇温の方式は限定されない。例えば、〔工程（A）〕の少なくとも一部の反応と、〔工程（B）〕に引き続いて実施する〔工程（C）〕の反応とを同一の反応器で実施する場合には、反応器内部において減圧下で重縮合反応を行いながら昇温する方法、反応器から反応液を一度抜き出し、熱交換器等を経由させた後に、再度反応器に戻す機構を備えた装置を用いて反応器本体及び／又は熱交換器で昇温させる方法等を用いることができる。〔工程（A）〕と〔工程（C）〕を異なる反応器で実施する場合には、移送配管中で〔工程（B）〕を実施する等の方法を用いることができる。前記の方法を適当に組み合わせで行ってもよい。

【0058】

〔工程 (C) 〕

〔工程 (C) 〕は、〔工程 (B) 〕を経たグリコール酸共重合体を 1 9 0℃以上 3 0 0℃以下の温度に加熱して、グリコール酸共重合体の分子量を上げる工程である。反応温度が 1 9 0℃以上となった後から、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 1 0, 0 0 0 以上となるまでの重量平均分子量の増加量は、1 時間あたり 1, 0 0 0 以上であり、好ましくは 2, 0 0 0 以上、より好ましくは 3, 0 0 0 以上である。反応温度は、2 5 0℃以下が好ましく、2 3 0℃以下がより好ましい。

【0 0 5 9】

反応温度が 1 9 0℃となった後、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 1 0, 0 0 0 となるまでの 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量（以下、M、と略記する場合がある）とは、反応温度が 1 9 0℃となった時点を時間の基準とし、反応温度が 1 9 0℃となった時点での重量平均分子量を $M_w 1$ 、重量平均分子量が 1 0, 0 0 0 までに要した時間を $T 1$ （時間）とすると、数式（2）で示される値のことをいう。

【0 0 6 0】

【数 2】

$$M = (10,000 - M_w 1) / T 1 \quad (2)$$

【0 0 6 1】

重量平均分子量が 1 0, 0 0 0 以上のグリコール酸共重合体を製造する場合の反応温度が 1 9 0℃未満の場合、又は反応温度が 1 9 0℃以上となった後に、重量平均分子量が 1 0, 0 0 0 になるまでの重量平均分子量の増加量が 1 時間あたり 1, 0 0 0 未満の場合には、重縮合反応速度に対するジグリコール酸単位の形成反応速度が十分に小さくないために、熔融熱安定性に優れた高分子量のグリコール酸共重合体を得ることができない。一方、3 0 0℃を越える反応温度で、重縮合を行った場合には、グリコール酸共重合体の熱分解による着色が著しく増加する。

【0 0 6 2】

〔工程（C）〕において、重量平均分子量が10,000となるまでの重量平均分子量の増加量が1時間あたり1,000以上であれば、反応温度が190℃以上300℃以下の範囲において、一定である必要はなく、徐々に昇温しても、徐々に降温しても、これらの組み合わせでもよい。

重縮合反応速度を本発明の範囲内で重縮合を行うための方法は限定されないが、例えば、反応速度を支配する因子として、反応温度、反応圧力、反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体が気相部と接触している表面積、反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体の攪拌状態等を制御する方法が挙げられる。

【0063】

反応は、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、低級飽和炭化水素等の不活性ガス流通下及び／又は減圧条件下にて実施することができる。重縮合反応速度を大きくするために、減圧状態で反応を実施することが好ましい。減圧条件下で反応を実施する場合、グリコール酸共重合体の組成、共重合化合物の種類、反応温度、触媒の有無、触媒の種類によっても異なるが、通常、1.3Pa以上 1.3×10^3 Pa以下、好ましくは1.3×10Pa以上 9.3×10^2 Pa以下、より好ましくは、 6.5×10 Pa以上 6.7×10^2 Pa以下の範囲の圧力で反応を行わせる。この際、減圧下、減圧において不活性ガスを流通させる方法、本工程における反応温度、反応圧力等の操作条件を、前記の温度及び1時間当たりの重量平均分子量の増加量が本発明の範囲を満たす範囲内で変化させてもよい。

【0064】

反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体が気相部と接触している表面積は限定されない。共重合体が気相部と接触している表面積は、大きければ大きいほど、反応系内からの縮合水の留出が容易となり、重縮合反応を速やかに進行させることが可能となるため好ましい。

一方、反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体の攪拌状態は、攪拌状態が向上すればする程、反応系内からの縮合水の留出が容易となり、重縮合反応を速やかに進行させることが可能となるため好ましい。

【0065】

〔工程（Ｃ）〕において、重縮合反応に要する時間は、少なくともグリコール酸共重合体の重量平均分子量の増加量が、１時間あたり１，０００以上となる条件で、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が１０，０００となる時間であれば限定されない。

〔工程（Ｃ）〕の終了後、得られたグリコール酸共重合体を、引き続いて１９０℃以上３００℃以下の範囲の反応温度において重縮合反応を継続することができる。

【００６６】

重縮合反応を継続する際の反応時間は任意であり、所望のグリコール酸共重合体の組成、共重合化合物の種類、目的とするグリコール酸共重合体の分子量、使用する重縮合器の形式、反応条件によっても異なる。反応時間は、好ましくは１分以上２００時間以下、より好ましくは１０分以上１５０時間以下、更に好ましくは１時間以上１２０時間以下、最も好ましくは１．５時間以上１００時間以下である。

【００６７】

〔工程（Ｃ）〕に引き続く重縮合反応において、触媒の種類、量、反応器、反応条件等を適宜選択することにより、重量平均分子量が１００，０００を越え１，０００，０００以下のグリコール酸共重合体を製造することができる。

これらの〔工程（Ａ）〕、〔工程（Ｂ）〕及び〔工程（Ｃ）〕の反応、並びに〔工程（Ｃ）〕に引き続いて実施される重縮合反応は、同一の反応器で実施してもよく、異なった反応器で実施してもよい。また、回分式及び／又は連続式の反応様式で行うことができる。

【００６８】

本発明の重縮合反応、更には、本発明の〔工程（Ｃ）〕の後に引き続いて実施する重縮合反応に用いる反応器には制限はなく、例えば、邪魔板付き又は邪魔板を設けていない攪拌槽型反応器、表面更新型攪拌槽反応器、薄膜型反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重縮合させる多孔板型反応器、支持体に沿わせて熔融ポリマーを落下させて重縮合を進行させる重縮合器、例えば、ワイヤー式多孔板型反応器等を用いる

ことができる。これらの反応器は、一種又は二種以上を組み合わせて使用することが可能である。更に、これらと、本発明における昇温速度を達成するための手段として、公知の熱交換器とを組み合わせて使用することも可能である。

【0069】

反応器として攪拌槽型反応器を用いる場合には、必要に応じて、邪魔板を設置した反応槽を用い、攪拌翼として公知のものをを用いることが可能である。

邪魔板の形状、設置方法等には限定はないが、例えば、化学装置 9 月号、p 13（1981 年）に記載の邪魔板の形状及び設置方法などを用いることができる。

攪拌翼の具体例としては、化学工学便覧第 5 版第 5 刷、p 887～919（平成 7 年 11 月 15 日発行、丸善株式会社発行）に記載のプロペラ翼、角度付き平羽根、平羽根、ピッチ付き平羽根、平羽根ディスクタービン翼、湾曲羽根、ファウドラ型翼、ブルマージン型翼、マックスブレンド翼、ヘリカルスクリュウ翼、ヘリカルリボン翼、アンカー翼、スクリュウアンカー翼、パドル翼、らせん翼等の他、化学装置 9 月号、p 11～17（1981 年）に記載のダブルリボン翼、神鋼パンテック（株）社製商品名ログボーンが挙げられる。

【0070】

表面更新型攪拌槽反応器の具体例としては、三菱重工（株）製アドバンス リボン リアクタ（AR）（商標）、同社製バーチカル コーン リアクタ（VCR）（商標）、神鋼パンテック（株）社製ログボーン（LOGBORN）（商標）、（株）日立製作所製ねじり格子翼重合機（商標）、住友重機械（株）社製スーパーブレンド（同芯二軸型攪拌槽）（商標）、ニッセン（株）製ビスター（高粘度攪拌機）（商標）等が挙げられる。

【0071】

表面更新型二軸混練反応器の具体例としては、三菱重工（株）社製横型二軸高粘度反応機（HVR）（商標）、同社製セルフクリーニング式リアクタ（SCR）（商標）、同社製新型セルフクリーニング式リアクタ（N-SCR）（商標）、（株）日立製作所製日立めがね翼式高粘度液処理機（商標）、同社製 格子翼重合機（商標）、住友重機械（株）製 BIVOLAK（横型二軸反応装置）（商

標)、栗本鉄工所(株)製KRCニーダ(商標)等が挙げられる。

【0072】

これらの組み合わせの内、本発明の重縮合反応においては、豎型攪拌槽及び／又は表面更新型攪拌槽反応器を組み合わせる方法が好ましい。本発明の〔工程(C)〕の後に、引き続いて溶融重縮合反応を実施する場合には、槽型攪拌槽、表面更新型攪拌槽反応器、表面更新型二軸混練反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重縮合させる多孔板型反応器、支持体に沿わせて溶融ポリマーを落下させて重縮合を進行させる重縮合器を一種又は二種以上を組み合わせる方法が好ましい。

【0073】

本発明の〔工程(C)〕の後に、引き続いて溶融重縮合反応を実施する場合、溶融状態のグリコール酸共重合体に不活性ガスを吸収させた後、減圧下で重縮合させることが好ましい。この場合は、不活性ガスを吸収させずに重縮合した場合に比べて、溶融状態のグリコール酸共重合体に激しい発泡現象が生じ、この現象によって溶融状態のグリコール酸共重合体の内部及び表面における攪拌状態が向上するため、高い重縮合速度でグリコール酸共重合体を得ることができる。

【0074】

溶融状態のグリコール酸共重合体に吸収させる不活性ガスの具体例としては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素、低級炭化水素等が挙げられ、好ましくは窒素である。これらのガスは、一種又は二種以上の混合ガスとして用いることができる。

〔工程(A)、(B)及び(C)〕又は〔工程(C)〕に引き続いて溶融重縮合反応を実施して得られたグリコール酸共重合体を造粒することができる。

【0075】

グリコール酸共重合体を造粒する方法には制限はないが、例えば、溶融状態のグリコール酸共重合体を、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス又は低級飽和炭化水素等の不活性ガス中で固化させることにより塊状物又はストランドとし、これを、粉碎又は裁断して粒子状、ペレット状等にする方法、水等の液体と接触させることにより、粒子状、ペレット状等にする

方法、水等の液体と接触させることにより塊状物とし、この塊状物を粉碎して粒子状にする方法、熔融状態のグリコール酸共重合体を押出機に移してペレット化する方法等が挙げられる。熔融状態のグリコール酸共重合体を水等の液体と接触させる方法は、何ら限定されるものではなく、例えば、熔融状態のグリコール酸共重合体を水に滴下して固化させることにより、球状のペレットが得られる。

【0076】

造粒されたグリコール酸共重合体の粒子形状やペレット形状には制限はないが、一般的な形状は、粉末状、粉碎状、チップ状、球状、円柱状、タブレット状、マール状等である。

グリコール酸共重合体の粒子径は制限されない。一般的には、固体状のポリマーの粒子径は小さいほど、表面積が増大するため、重合反応面では有利であるが、取り扱い性が低下するため、通常、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 20 mm 以下、好ましくは、 0.1 mm 以上 10 mm 以下である。

【0077】

造粒を、水等の液体と接触させることにより行う場合には、引き続いて、公知の方法により乾燥を行ってもよい。

本発明で得られるグリコール酸共重合体が結晶性である場合には、グリコール酸共重合体を造粒後に結晶化处理、結晶化处理した後に造粒、又は結晶化处理と造粒を同時に行った後に、固相重合等を行うことができる。

良好な結晶性を与えるためには、固相重合を行う際に、グリコール酸単位の含有率は82モル%以上であることが好ましく、83モル%以上がより好ましく、85モル%以上が最も好ましい。

【0078】

造粒されたグリコール酸共重合体を結晶化处理する方法には制限はなく、公知の方法が利用できる。例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、低級飽和炭化水素等の不活性ガスや、空気等のガスから選ばれる1種又は2種以上からなるガスの雰囲気下、流通下、減圧下若しくは加圧下、又はこれらの組み合わせにおいて、機械的攪拌及び／又は流動を行いながら加熱することにより結晶化させる方法、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、

クリプトン、キセノン、炭酸ガス、低級飽和炭化水素等の不活性ガス雰囲気下、流通下、加圧下若しくは減圧下、又はこれらの組み合わせにおいて、気体による攪拌、流動を行いながら加熱することにより行う方法、結晶化させる温度において固体状のグリコール酸共重合体が溶解しない液体、例えば、水、アルコール類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、エステル類等と接触させる方法等が用いられる。

【0079】

更に様式として、静置状態で行う方法、機械的攪拌を加えつつ行う方法（例えば、攪拌翼を用いる方法）、縦型、横型、或いは、斜め型の槽又は塔自体を回転、或いは振動させることにより固体混合をさせつつ行う方法、縦型、或いは、斜め型の槽又は塔の上部より下部へ、或いは、下部より上部へ移相しながら行う方法、気体により流動させつつ行う方法等が挙げられる。

結晶化処理する際の温度は、グリコール酸共重合体の共重合化合物の種類、組成比等により異なるが、グリコール酸共重合体のガラス転移温度以上、かつ、220℃以下の範囲である。この結晶化処理は、多段階に分けて実施することもできる。グリコール酸共重合体の結晶化処理に要する時間は任意である。一般的には、0.5分以上10時間以下、好ましくは、1分以上8時間以下、より好ましくは、5分以上6時間以下である。結晶化処理は、回分式及び／又は連続式の反応様式で行うことができる。また、多段階に分けて実施することもできる。

【0080】

結晶化して得られたグリコール酸共重合体を、本明細書では、結晶化グリコール酸共重合体、という。

固相重合に供する際の結晶化グリコール酸共重合体の重量平均分子量は、本発明の特徴を発現させる上から、10,000以上500,000以下であり、十分に高い機械強度を有する高分子量グリコール酸共重合体を、安定的に生産するためには、結晶化グリコール酸共重合体の重量平均分子量は25,000以上300,000以下が好ましく、30,000以上200,000以下がより好ましく、40,000以上150,000以下が最も好ましい。重量平均分子量が500,000を越える場合には、グリコール酸共重合体を製造するための溶融

状態における重縮合時間が増加し、グリコール酸共重合体の着色を招く場合がある。

【0081】

固相重合反応は、不活性ガス流通下、減圧下、加圧下又はこれらの組み合わせで行うことができる。この際、重合により生成する水を除去することが必要であるため、不活性ガス流通下及び／又は減圧下で行うことが好ましい。固相重合を不活性ガス流通下で行う場合、不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、低級飽和炭化水素等から選ばれる1種又は2種以上からなるガスが挙げられる。流通させる不活性ガスは、含水量ができるだけ低く、実質的に無水状態の乾燥ガスが好ましい。この場合、ガスをモレキュラーシーブ等やイオン交換樹脂等を充填した層に流通させる、又はガスを低温に冷却することにより脱水して使用することができる。流通ガスの含水量を露点で示すと、好ましくは -10°C 以下、より好ましくは -40°C 以下である。

【0082】

流通ガスの流量は、結晶化グリコール酸共重合体の形状、粒径、結晶性、反応温度等を考慮し、十分に重量平均分子量が高いグリコール酸共重合体を得ることができる程度に生成した水を留去することができればよい。一般的に、流通するガスの流量が多いほど、生成した水を除去する効率が高いが、通常、結晶化プレポリマー1g当たり、常圧換算で $0.002\text{ml}/\text{分}$ 以上 $3000\text{ml}/\text{分}$ 以下、好ましくは、 $0.05\text{ml}/\text{分}$ 以上 $2500\text{ml}/\text{分}$ 以下、より好ましくは、 $0.1\text{ml}/\text{分}$ 以上 $2000\text{ml}/\text{分}$ 以下、最も好ましくは、 $0.5\text{ml}/\text{分}$ 以上 $1700\text{ml}/\text{分}$ 以下である。

【0083】

固相重合反応を減圧下で行う場合、反応系内の減圧度は、実質的に固相重合反応の進行を維持して、十分に高い重量平均分子量を有するグリコール酸共重合体を得られればよい。重合速度及び到達重量平均分子量の観点から、好ましい減圧度は 13.3Pa 以上 $1.33 \times 10^3\text{Pa}$ の範囲である。加圧下で固相重合反応を行う場合、反応系内の圧力は、実質的に固相重合反応の進行を維持して、充

分に高い重量平均分子量を有するグリコール酸共重合体を得られる範囲内であればよい。

【0084】

固相重合を行う際の反応温度は、反応系に存在する結晶化グリコール酸共重合体を実質的に固体状態を維持していれば制限されないが、重合速度を考慮して、100℃以上、かつ、結晶化グリコール酸共重合体の融点以下であることが好ましく、より好ましくは120℃以上、かつ、結晶化グリコール酸共重合体の（融点－5℃）以下、更に好ましくは140℃以上、かつ、結晶化グリコール酸共重合体の（融点－10）℃以下の温度範囲である。この際、固相重合を行う際の反応温度は、前記した温度の範囲内であれば、反応中一定である必要はない。

固相重合反応中、分子量の増加やアニール効果により結晶化グリコール酸共重合体の融点が上昇する場合、その時点における結晶化グリコール酸共重合体の融点の範囲まで反応温度を上げて固相重合反応を実施することも可能である。

固相重合反応は、回分式及び／又は連続式の、1種又は2種以上の反応装置を組み合わせで行うことができる。

【0085】

固相重合を行う反応装置については限定はなく、公知の乾燥器、例えば、化学工学便覧第5版第5刷、p673～691（平成7年11月15日発行、丸善株式会社発行）に記載の並行流バンド、トンネル乾燥器、通気バンド乾燥器、噴出流乾燥器、通気型（移動層）乾燥器、円筒及び溝型攪拌乾燥器、ねっか乾燥器、円盤乾燥器、回転乾燥器、通気回転乾燥器、流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器、噴霧乾燥器、気流乾燥器、多円筒乾燥器、或いは他にホッパー型の乾燥器等挙げられる。

本発明により得られる固相重合後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、通常、1,000,000以下である。

本発明の〔工程（A）、（B）及び（C）〕からなる一連の重縮合工程と、その後引き続き実施することが可能な熔融重縮合、及び固相重合は、連続的に行っても良いし、分割して行ってもよい。

本発明で得られるグリコール酸共重合体は、必要に応じ、重縮合反応後に無水

酢酸等の酸無水物、エポキシ化合物等と反応させて、末端変成を行うことも可能である。

【0086】

本発明に用いられる重縮合器の材質には制限はなく、通常、ガラス、ステンレススチール、カーボンスチール、ニッケル、ハステロイ、チタン、クロム、ジルコニウム、その他合金や耐熱性の高いポリマー材料等から耐食性等を考慮して選択される。重縮合器の表面は、メッキ、ライニング、不動態処理、酸洗浄、アルカリ洗浄等、必要に応じて種々の処理がされていてもよい。

本発明のグリコール酸共重合体には、必要に応じて、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、紫外線防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、核剤、可塑剤等を添加することができる。

本発明によって得られるグリコール酸共重合体は、溶融させて成形体又は成形容器、延伸又は未延伸のフィルム又はシート、発砲体、繊維等に加工することができる。必要に応じて、成形後に、熱処理等を施すこともできる。

【0087】

成形体又は成形容器としては、例えば、飲料、化粧品、洗剤のボトル、使い捨てのカップ、トレー等の容器、保冷箱や各種カートリッジのケーシング、農業用の植木鉢や育成床、掘り出し不要のパイプや仮止め材料、ブロック等の建材・土木材料、ボールペン・シャープペン・鉛筆等文具、ゴルフ用ティー等の部材等が挙げられる。フィルム又はシートとしては、例えば、農業用マルチフィルム、ショッピングバッグ、包装用フィルム、ラップフィルム、種々のテープ、肥料袋等が挙げられる。発砲体としては、例えば、食品トレー、緩衝剤、断熱材等が挙げられる。繊維としては、例えば、釣り糸、漁網、不織布、縫合糸等が挙げられる。特殊な例としては、肥料に配合して、遅効性の肥料等、各種配合剤や、農薬用、或いは、肥料用のカプセル等としても使用することができる。

得られた成形体は、必要に応じて、帯電防止剤、防曇性を向上させる目的でコーティングやコロナ処理等の各種表面処理等を施してもよい。シール適性、防湿性、ガスバリアー性、印刷適性等を向上させる目的で、ラミネート加工、コーテ

イング加工、アルミニウム等の真空蒸着等を施すことも可能である。

【0088】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

本発明で用いるグリコール酸共重合体の特性は、以下に示す方法により測定する。

【0089】

(1) グリコール酸共重合体を構成するモノマー単位の含有率

(1-1) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析装置を用い、以下の条件により、ジグリコール酸単位の含有量を求める。

具体的には、微粉碎した後に、80℃、 1×10^2 Pa で6時間乾燥したグリコール酸共重合体5gを秤量し、室温で20mlの8N-NaOH水溶液10mlにて48時間加水分解し、濃塩酸水溶液12.5mlで酸性条件とした水溶液をサンプル溶液とする。

【0090】

サンプル水溶液を、0.75質量%の磷酸水溶液を溶離液として、カラム温度40℃、溶離液流量1ml/分の条件下でカラム (カラム構成は、昭和電工 (株) 製RS Pak (登録商標) KC-811を2本直列で接続したものからなる) を通し、UVディテクター (波長210nm) にて検出された、対応するジグリコール酸に相当するピークの吸光度を測定する。

ポリマー中に存在するジグリコール酸単位の含有率は、別途作成した該当するジグリコール酸の検量線を用いて、前述の乾燥して秤量した樹脂質量に対して、存在するジグリコール酸単位の含有量を乾燥樹脂1g中のジグリコール酸の含有モル量で算出する。

【0091】

(1-2) グリコール酸共重合体を構成するジグリコール酸単位以外のモノマー単位の含有量比

80℃、 1×10^2 Pa で6時間乾燥したグリコール酸共重合体30mgに対

して、1 ml の割合で重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒に溶解したグリコール酸共重合体の重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶液に、基準物質としてテトラメチルシランを極く少量添加したものを測定試料とする。この測定試料を用いて、400 MHz（日本分光社製 α -400）の ^1H -NMR の測定を積算回数 500 回にて行い、得られた結果を解析してジグリコール酸単位以外のモノマー単位の構成量をモル比で算出する。

【0092】

次いで、上記（1-1）及び（1-2）で得られた、グリコール酸共重合体 1 g 中に含有されるジグリコール酸の含有モル量、及びグリコール酸共重合体を構成するジグリコール酸以外のモノマー単位の構成モル比の結果、更に、各モノマーユニット単位の式量を用いて、計算により、上記乾燥した樹脂 1 g を構成する各モノマー単位の含有率をモル%で算出する。

ここで、各モノマーユニット単位の式量とは、各モノマーの式量から水の式量 18 を引いた値のことをさす。具体的に、例えばジグリコール酸を例示すれば、ジグリコール酸の組成式は、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ で式量は 134 であり、ジグリコール酸単位の式量は 116 である。

【0093】

（2）グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長

80℃、 1×10^2 Pa で 6 時間乾燥したグリグリコール酸共重合体 30 mg に対して、1 ml の割合で重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒に溶解したグリコール酸共重合体の重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶液に、基準物質としてテトラメチルシランを極く少量添加したものを測定試料とする。この試料を、日本分光社製 α -400 を測定装置に用い、プロトン完全デカップル条件における ^1H -NMR の測定を積算回数 10,000 回の条件で行う。

【0094】

得られた、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位が隣り合った 2 連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値を α とし、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位とグリコール酸単位とが隣り合った 2 連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値、及びグリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単

位とヒドロキシカルボン酸単位を除くその他の構造単位とが隣り合った2連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値の総和を β として、数式(1)によって、平均連鎖長 γ を求める。

【0095】

【数3】

$$\gamma = \alpha / \beta + 1 \quad (1)$$

【0096】

(3) グリコール酸共重合体の重量平均分子量

東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析装置8020GPCシステムを用い、以下の条件により求める。

使用する溶媒として、予め、80mMのトリフルオロ酢酸ナトリウム(和光純薬社製試薬)を溶解したヘキサフルオロイソプロパノールを調整しておく。すなわち、ヘキサフルオロイソプロパノール1000gに対して、トリフルオロ酢酸ナトリウム6.48gを溶解した溶液(以下、溶離液、と略記する)を調整する。

評価用グリコール酸共重合体の試料溶液として、80℃、 1×10^2 Paで6時間乾燥したグリコール酸共重合体20mgを精秤した後、前記溶離液3gに溶解し、その後、0.2 μ mのフィルターにて濾過したものを用いる。

【0097】

カラム温度40℃にて、溶離液を流量1ml/分の条件下でカラム[カラム構成は、ガードカラムとして東ソー(株)社製Tsk guard column HHR-H(登録商標)を用い、東ソー(株)製Tsk gel(登録商標)G5000 HHR、及び東ソー(株)製Tsk gel(登録商標)G3000 HHRの各1本ずつを直列に配置]を通し、分子量1,577,000、685,000、333,000、100,250、62,600、24,300、12,700、4,700、1,680、1140の、分子量既知のPolymer Laboratories社製単分散ポリメタクリル酸メチル標準物質、及びメタクリル酸メチルモノマー(分子量100)のRI検出による溶出時間から求めた検量

線を予め作成し、その溶出時間から重量平均分子量を算出する。

【0098】

(4) グリコール酸共重合体の融点

JIS K7121に準じて求める。

パーキンエルマー（株）製DSC-7を用い、80℃、 1×10^2 Paで6時間乾燥したグリコール酸共重合体を-20℃から10℃/分の昇温速度で250℃まで昇温させて得られるDSC曲線より求める。この際、融解ピークが複数存在する場合には、一つのベースラインで表される融解ピークの内、最も高温側にあるピークのピークトップ温度を融点とする。

【0099】

(5) 共重合体の熱安定性

攪拌翼を取り付けたフラスコにグリコール酸共重合体試料7.5gを仕込み、室温条件下で系内を乾燥窒素で置換し、次いで、緩やかに攪拌を行いながら、真空条件下、80℃、 1×10^2 Paで6時間乾燥する。乾燥終了後、系内を乾燥窒素で常圧とし、攪拌を継続しながら240℃に昇温し、グリコール酸共重合体を溶融する。235℃に達した後、5分後にサンプリングする。サンプリングにより得られたグリコール酸共重合体の着色度の評価を下記（7）記載の手順にて実施する。

【0100】

(6) グリコール酸共重合体の着色度の評価

上記（3）の方法にて重量平均分子量を求める際に、検出器として波長350nm設定したUV検出器（東ソー社製UV8020）を接続し、その際、検出される全カウント数により評価する。

全カウント数は低いほど、グリコール酸共重合体の色調がよいことを示す。全カウント数と目視でのグリコール酸共重合体の色調は、以下のように対応する。

カウント数が50未満の場合には、グリコール酸共重合体は白色～淡黄色、カウント数が50以上100以下の場合には、共重合体は黄色、カウント数が100を越える場合には、共重合体は褐色～黒褐色に相当する。

【0101】

(7) 溶融成形シートのガスバリアー性の評価

[溶融成形シートの作製]

グリコール酸共重合体を、130℃に設定した窒素循環恒温乾燥機中で含有水分量が200ppm以下になるまで、約2時間、乾燥を行う。次いで、240℃に設定した加熱プレス機で5分間、加熱、加圧し、25℃に設定した冷却プレスで冷却し、厚み200μmのシートを得る。

【0102】

[ガスバリアー性評価]

ガスバリアー性は、前記の溶融成形シートを試料として、酸素ガス透過度を測定する。

酸素ガス透過度の測定は、測定装置としてm o c o n社製酸素透過率測定装置OX-TRAN200H型を使用し、J I S K 7 1 2 6 B法に準拠して測定する。すなわち、厚み約200μmのシートを、一辺120mmの正形状に切り出し、温度23℃、関係湿度65%の条件で試験を行う。酸素ガス透過度の値は、各サンプルについて、酸素ガス透過度が平衡値となった値を用い、厚み10μmに換算した値(cc/m²・day・atm)で示す。

ガスバリアー性は、酸素ガス透過度が低ければ低いほど、高いことを表す。

酸素ガス透過度が10以下の場合には、ガスバリアー性が極めて高い、前記透過度が10を越え、20以下の場合には、ガスバリアー性が高い、酸素ガス透過度が20以上の場合には、ガスバリアー性が低い、ことを表す。

【0103】

(8) 溶融成形シートの機械物性の評価

[溶融成形シートの作製]

グリコール酸共重合体を、130℃に設定した窒素循環恒温乾燥機中で含有水分量が200ppm以下になるまで、約2時間、乾燥する。次いで、240℃に設定した加熱プレス機で5分間加熱加圧し、25℃に設定した冷却プレスで冷却し、厚み200μmのシートを得る。

【0104】

[溶融成形シートの強度]

前記の厚み約 200 μm のシートを、一辺 100 mm の正形状に切り出し、温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、関係湿度 65 % の条件で下記の試験を行う。

向かい合った辺を、幅 100 mm、挟み込むシートの奥行きが 10 mm となるように金属製治具で挟み込み、治具を取り付けた向かい合う辺のシートの線対称中心線を基準として、治具どうしが 90 度の角度をなすまでシートを曲げる。この操作を前記シートの中心線を基準として同一方向に 5 回まで行う。シートの強度は、シートが破損した時の曲げ回数を数値として示す。5 回までの試験によりシートが破損しなかった場合は 5 以上とする。

【0105】

シートの強度が 3 以下の場合には、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度が不十分であり、4 以上の場合には、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有することを表す。

上記強度は、エーアンドエムスチレン（株）社製スタイロン（登録商標）グレード名 666 R（一般グレード）を 160 $^{\circ}\text{C}$ に設定した加熱プレス機で 5 分間加熱加圧し、25 $^{\circ}\text{C}$ に設定した冷却プレスで冷却し、厚み 200 μm のシートを得、これを上記と同様の試験を行った際に、強度 4 であったことを参考としている値である。

【0106】

（9）溶融成形シートの土中崩壊性の評価

生分解性は、土壌中での崩壊性試験によって評価することができるため、以下の手順にしたがって評価を実施する。

前記（8）〔溶融成形シートの製作〕に記載の方法により作成したシートを、縦 30 mm、横 100 mm の短冊状に切り出し、畑地の土壌中、深さ約 10 cm のところに埋設し、3 ヶ月毎に掘り出してその形状を確認する。形状が崩れ始める時期を観察し、12 ヶ月以内に崩壊を始めた場合を、土中崩壊性有りと評価する。

【0107】

【実施例 1】

（a）低分子量グリコール酸共重合体の製造

留出管及び平羽根型攪拌翼を備えた内容積 350 ml の邪魔板付きパイレックス（登録商標）ガラス製セパラブルフラスコに、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 332 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 58 g、及び原料水溶液に対して 0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 84 モル%、乳酸単位 16 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005 モル%）以下であった。

【0108】

その後、セパラブルフラスコを温度 150℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 200 回転として窒素気流下にて、1.5 時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を 150℃ のままで、 5.0×10^4 Pa で 1 時間、 2.5×10^4 Pa で 0.5 時間、 1.0×10^4 Pa で 50 分、 5.0×10^3 Pa で 50 分、 2.0×10^3 Pa で 50 分重縮合反応を実施した。この間、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示した [工程 (A)]。本工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は、1,900 であった。

攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 190℃ まで 25 分かけて徐々に昇温した [工程 (B)]。反応温度が 190℃ におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は、2,100 であった。

【0109】

引き続き、反応温度を 200℃ まで 10 分で昇温し、攪拌回転数を毎分 600 回転に変更し、減圧度 4.0×10^2 Pa にて、190℃ を越えた後の合計反応時間として 2.5 時間反応を継続し、重量平均分子量 13,800 のグリコール酸共重合体を得た [工程 (C)]。この際、反応液の温度が 190℃ を越えた時点を経験として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 100 分であり、この時間範囲における 1 時間当たりの

重量平均分子量の増加量は 4, 740 であった。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0110】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合

内径 70 mm、有効長さ 250 mm のパイレックス（登録商標）ガラス製円筒状チューブに、上記で得られたグリコール酸共重合体 25 g を仕込み、加熱用面ヒーターを有するガラスチューブオーブン（柴田科学（株）製 GTO-350R G）にセットした。室温条件下、内部を窒素置換した後に、内部の円筒形チューブの回転を開始し、反応温度 200℃ に昇温し、圧力 $2.6 \times 10 \text{ Pa}$ で 12 時間熔融重縮合を行った後、乾燥窒素で常圧とし、冷却、固化して内容物を取り出した。

【0111】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 123, 000、その共重合組成は、グリコール酸単位 83.97 モル%、ジグリコール酸単位 0.03 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を 16.00 モル% 含有し、乳酸単位の平均連鎖長は 1.08、着色度は 28 であった。

【0112】

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 36 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、9.1 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 4 であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有するものであると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 1 に示す。

【0113】

【実施例 2】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 40.83 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 89 モル%、乳酸単位 11 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005 モル%）以下である）以外は、実施例 1（a）と同様に、[工程（A）]、（B）及び（C）] の重縮合操作を行い、重量平均分子量 13,800 のグリコール酸共重合体を製造した。[工程（A）] において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示した。この際、[工程（A）] 終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1,900、反応温度が 190℃ におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,100 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を経済基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 100 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 4,740 であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0114】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

内径 70 mm、有効長さ 250 mm のパイレックス（登録商標）ガラス製円筒状チューブに、上記で得られたグリコール酸共重合体 35 g を仕込み、加熱用面ヒーターを有するガラスチューブオープン（柴田科学（株）製 GTO-350R

G) にセットした。室温条件下、内部を窒素置換した後に、内部の円筒形チューブの回転を開始し、反応温度 200℃、圧力 $2.6 \times 10 \text{ Pa}$ で 3.5 時間、熔融重縮合を行った後、乾燥窒素で常圧として室温まで冷却した。

【0115】

引き続き、パイレックス（登録商標）ガラス製円筒状チューブの回転を継続させながら、乾燥窒素条件下にて、130℃で5時間結晶化させた後、冷却、固化して、結晶化した重量平均分子量 43,200 のグリコール酸共重合体を取り出した。

得られたグリコール酸共重合体を粉碎し、篩にかけて、粒径 100～300 μm の結晶化グリコール酸共重合体粉碎物（以下、結晶化グリコール酸共重合体 A、と略記する）を得た。この結晶化グリコール酸共重合体 A の融点は 185℃であった。

引き続き、以下の手順で固相重合反応を行った。

【0116】

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

内径 40 mm、有効長さ 50 mm の SUS 316 製円筒状縦型反応器に、粉碎した結晶化グリコール酸共重合体 A 25 g を充填し、反応圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ （常圧）にて、流量が 30 NL/分（25℃での測定値）、露点温度が -95℃の窒素ガスを、170℃に加熱して流通させながら、30 時間反応させた。

【0117】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 186,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 88.97 モル%、ジグリコール酸単位 0.03 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を 11.00 モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は 1.02、着色度は 29 であった。

【0118】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は38であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は $8.0 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表1に示す。

【0119】

【実施例3】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

内容積350mlの邪魔板付きパイレックス（登録商標）ガラス製セパラブルフラスコに、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を21g、及び原料水溶液に対して0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.3×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位94モル%、乳酸単位6モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限值（0.005モル%）以下である）以外は、実施例1と同様に【工程（A）】の重縮合操作を行った。【工程（A）】において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した。本工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は、1,900であった。

【0120】

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで25分かけて徐々に昇温した【工程（B）】。反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は、2,100であった。

引き続き反応温度を225℃まで20分で昇温し、攪拌回転数を毎分600回転に変更し、減圧度 $4.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ にて、190℃を越えた後の合計反応時間として2.5時間反応を継続して、重量平均分子量13,800のグリコール

酸共重合体を得た〔工程（C）〕。この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を経準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は80分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、5,925であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0121】

（b）グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

（b-1）溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を、反応温度を225℃とした以外は、実施例2（b-1）と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って結晶化させ、重量平均分子量46,300、融点209℃のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体B、と略記する）を製造した。

引き続き、以下の手順で固相重合反応を行った。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

得られた結晶化グリコール酸共重合体Bを用いて、実施例2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0122】

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、182,000、その共重合組成は、グリコール酸単位93.97モル%、ジグリコール酸単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を6.00モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は29であった。

【0123】

（d）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は43

であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、7.2 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表1に示す。

【0124】

【比較例1】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量% L-乳酸水溶液を40.83g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。

原料の仕込み組成は、グリコール酸単位89モル%、乳酸単位11モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005モル%）以下である。

その後、セパラブルフラスコを温度150℃のオイルバスに浸漬し、撹拌回転数を毎分200回転として窒素気流下にて、1.5時間保持して脱水を行った。オイルバス温度を150℃のままで、 $5.0 \times 10^4 \text{Pa}$ で1時間、 $2.5 \times 10^4 \text{Pa}$ で0.5時間、 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ で20分重縮合反応を実施した。この間、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ とした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した。

【0125】

本工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は400であった。その後、撹拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで25分かけて徐々に昇温した。反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は600であった。

引き続き、反応温度を200℃まで10分で昇温し、撹拌回転数を毎分600回転に変更し、減圧度 $4.0 \times 10^2 \text{Pa}$ にて、190℃を越えた後の合計反応

時間として2.5時間反応を継続し、重量平均分子量12,200のグリコール酸共重合体を得た。

この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は120分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,700であった。

【0126】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量43,800、融点183℃のグリコール酸共重合体(以下、結晶化グリコール酸共重合体C、と略記する)を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Cを用いて、固相重合反応時間を10時間とした以外は、実施例2(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

【0127】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は75,000であり、その組成は、グリコール酸単位88.86モル%、ジグリコール酸単位0.13モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を11.01モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は33であった。

【0128】

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

熔融成形シートの酸素ガス透過度は8.2(cc/m²・day・atm)であり、良好なガスバリアー性を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有

していた。しかし、熔融成形シートの強度は2であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有していなかった。更に、グリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は172であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表2に示す。

【0129】

【比較例2】

固相重合を実施例2 (b-2) と同様の方法で実施した以外は、比較例1と同様の操作を行った。

(a) グリコール酸共重合体の分析値

固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は109,000であり、その組成は、グリコール酸単位88.86モル%、ジグリコール酸単位0.13モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を11.01モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は34であった。

【0130】

(b) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

熔融成形シートの酸素ガス透過度は8.2 (cc/m²・day・atm) であり、良好なガスバリアー性を有していた。熔融成形シートの強度は4であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。グリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は175であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表2に示す。

【0131】

【比較例3】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

内容積350mlの邪魔板付きパイレックス（登録商標）ガラス製セパラブルフラスコに、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を10.2g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキ

シゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として 2.3×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 97 モル%、乳酸単位 3 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005 モル%）以下である）以外は、実施例 3 と同様に〔工程（A）、（B）及び（C）〕の重縮合操作を行い、重量平均分子量 16,300 のグリコール酸共重合体を製造した。

【0132】

〔工程（A）〕において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146°C とほぼ一定値を示した。この際、〔工程（A）〕終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1,900、反応温度が 190°C におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、2,100 であり、反応温度が 190°C を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 80 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は、5,925 であった。

【0133】

（b）グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

（b-1）溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を、反応温度を 230°C とした以外は、実施例 2（b-1）と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 46,300、融点 225°C のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体 D、と略記する）を作成した。

引き続き、以下の手順で固相重合反応を行った。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

得られた結晶化グリコール酸共重合体 D を用いて、実施例 2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0134】

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は164,000、その共重合組成は、グリコール酸単位96.97モル%、ジグリコール酸単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を3.00モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.01、着色度は33であった。

【0135】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は、7.0 (cc/m²・day・atm)と、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートは土中崩壊性を有し、溶融成形シートの強度は5以上で容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有するものであったが、溶融熱安定性を評価した結果、着色度は115で褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表2に示す。

【0136】

【比較例4】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

内容積350mlの邪魔板付きパイレックス（登録商標）ガラス製セパラブルフラスコに、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を290g、90質量%L-乳酸水溶液を98.5g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位73モル%、乳酸単位27モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限值（0.005モル%）以下である）以外は、実施例1と同様に〔工程（A）、（B）、及び（C）〕の重縮合操作を行い、重量平均分子量13,800のグリコール酸共重合体を製造した。

【0137】

〔工程（A）〕において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した。この際、〔工程（A）〕終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は1,900

、反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,100であり、反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は100分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,740であった。

【0138】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合

実施例1 (b) 記載と同様の方法で溶融重縮合を行った。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は122,000、その共重合組成は、グリコール酸単位72.96モル%、ジグリコール酸単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を27.01モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.14、着色度は33であった。

【0139】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は39、溶融成形シートの強度は4で、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有していた。また、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、35 (cc/m²・day・atm) でガスバリアー性は低かった。

分析値及び評価結果を表2に示す。

【0140】

【比較例5】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

グリコール酸及び乳酸をそれぞれ個別の装置で重縮合反応させ、途中で2つの低分子量重合物を混合して反応を実施した。

(a-1) 留出管及びアンカー翼を備えた内容積100mlの邪魔板付きバイレックス (登録商標) ガラス製セパラブルフラスコに、90質量% L-乳酸酸

水溶液 60 g を仕込んだ後に、窒素置換を行った。その後、セパラブルフラスコを温度 130℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 200 回転として窒素気流下で 1.5 時間保持して脱水を行った。この後、反応温度を 130℃ のままで、 5.0×10^4 Pa で 1 時間、 2.5×10^4 Pa で 1 時間、 1.0×10^4 Pa で 1 時間、 5.0×10^3 Pa で 1 時間、 2.0×10^3 Pa で 1 時間、重縮合反応を行わせた。次いで、冷却、固化して重縮合物を取り出した。非晶状態のポリ L-乳酸の重量平均分子量は 1,000 であった。

【0141】

(a-2) 実施例 1 (a) と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム (モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として 2.3×10^{-6} モル) を仕込んで窒素置換を行った。その後、セパラブルフラスコを温度 150℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 200 回転として窒素気流下にて、1.5 時間保持して脱水を行った。

この後、反応温度を 150℃ のままで、 5.0×10^4 Pa で 1 時間、 2.5×10^4 Pa で 0.5 時間、 1.0×10^4 Pa で 50 分、 5.0×10^3 Pa で 50 分、 2.0×10^3 Pa で 50 分重縮合反応を実施した。本工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は、1,900 であった。本工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示した。

【0142】

攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 190℃ まで 20 分で徐々に昇温した。反応温度が 190℃ における重合物の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は、2,100 であった。

引き続き、反応温度を 200℃ まで 10 分で昇温し、攪拌回転数を毎分 450 回転に変更した。ここで、一度、窒素で減圧を解除し、窒素下にて、前記 (a-1) にて作成したポリ L-乳酸 29.4 g を加え、再度、減圧して、減圧度 4.

$0 \times 10^2 \text{ Pa}$ にて、 190°C を越えた後の合計反応時間として3時間反応を継続し、重量平均分子量11,000のグリコール酸共重合体を得た。得られた熔融状態のグリコール酸共重合体は、冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0143】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量42,600、融点 189°C のグリコール酸共重合体(以下、結晶化グリコール酸共重合体E、と略記する)を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Eを用いて、実施例2(c)と同様の方法で固相重合を実施した。

【0144】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は187,000であり、その組成は、グリコール酸単位88.97モル%、ジグリコール酸単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を11.00モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.62、着色度は29であった。

【0145】

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

熔融成形シートの酸素ガス透過度は $8.4 (\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ と、良好なガスバリアー性を有していた。また、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は105で褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表 2 に示す。

【0146】

【実施例 4】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 40.83 g、ネオペンチルグリコールを 0.12 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 89 モル%、乳酸単位 10.97 モル%、ネオペンチルグリコール 0.03 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005 モル%）以下である）こと、[工程 (A)] における重合条件を、窒素気流下にて、1.5 時間保持して脱水を行った後、オイルバス温度を 150℃ のままで、 5.0×10^4 Pa で 1 時間、 2.5×10^4 Pa で 0.5 時間、 1.0×10^4 Pa で 50 分、 5.0×10^3 Pa で 50 分、 2.0×10^3 Pa で 90 分重縮合反応を実施したこと以外は、実施例 1 と同様に [工程 (A)、(B) 及び (C)] の重縮合操作を行い重量平均分子量 14,400 のグリコール酸共重合体を製造した。

【0147】

[工程 (A)] において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。この際、[工程 (A)] 終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,500、反応温度が 190℃ におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,700 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 90 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 4,867 であった。

【0148】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相

重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 44,200、融点 183℃のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体 F、と略記する）を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 F を用いて、実施例 2 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

【0149】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 187,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 88.94 モル%、ジグリコール酸単位 0.03 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位 10.99 モル%、ネオペンチルグリコール単位 0.04 モル%であり、乳酸単位の平均連鎖長は 1.01、着色度は 29 であった。

【0150】

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 39 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、8.3 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 3 に示す。

【0151】

【実施例 5】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル%以下である 70 質量%グリコール酸水溶液を 365 g、90 質量%

L-乳酸水溶液を 36 g、ネオペンチルグリコールを 2.90 g、アジピン酸 3.85 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 89 モル%、乳酸単位 9.57 モル%、ネオペンチルグリコール単位 0.73 モル%、アジピン酸単位 0.70 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限值（0.005 モル%）以下である）以外は、実施例 4 と同様に [工程 (A)、(B) 及び (C)] の重縮合操作を行い、重量平均分子量 14,400 のグリコール酸共重合体を製造した。

【0152】

[工程 (A)] において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146°C とほぼ一定値を示していた。この際、[工程 (A)] 終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,500、反応温度が 190°C におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,700 であり、反応温度が 190°C を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 90 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4,867 であった。

【0153】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 (b-1) と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 44,500、融点 183°C のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体 G、と略記する）を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 G を用いて、実施例 2 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

【0 1 5 4】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1 8 9, 0 0 0、その共重合組成は、グリコール酸単位 8 8. 6 3 モル%、ジグリコール酸単位 0. 0 3 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位 9. 5 7 モル%、ネオペンチルグリコール単位 0. 9 0 モル%、アジピン酸単位 0. 8 7 モル%であり、乳酸単位の平均連鎖長は 1. 0 5、着色度は 3 0 であった。

【0 1 5 5】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 3 9 であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は 8. 8 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 3 に示す。

【0 1 5 6】

【実施例 6】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量が、グリコール酸に対して 0. 0 0 5 モル%以下である 7 0 質量%グリコール酸水溶液を 3 6 5 g、9 0 質量% L-乳酸水溶液を 3 0 g、ネオペンチルグリコールを 6. 0 2 g、アジピン酸 8. 3 0 g、及び原料水溶液に対して、0. 0 5 質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム (モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として $2. 2 \times 10^{-6}$ モル) を仕込んだ (原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 8 9 モル%、乳酸単位 7. 9 7 モル%、ネオペンチルグリコール単位 1. 5 3 モル%、アジピン酸単位 1. 5 0 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値 (0. 0 0 5 モル%) 以下である) 以外は、実施例 4 と同様に [工程 (A)、(B) 及び (C)] の重縮合操作を行い重量平均分子量 1 4, 4 0 0 のグリコール酸共重合体を製造した。

【0157】

〔工程 (A) 〕において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とした時点から反応液の温度は 146°C とほぼ一定値を示していた。この際、〔工程 (A) 〕終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,500、反応温度が 190°C におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、2,700 であり、反応温度が 190°C を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 90 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4,867 であった。

【0158】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化处理、及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 44,700、融点 182°C のグリコール酸共重合体 (以下、結晶化グリコール酸共重合体 H、と略記する) を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 H を用いて、実施例 2 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

【0159】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 189,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 88.25 モル%、ジグリコール酸単位 0.03 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位 7.93 モル%、ネオペンチルグリコール単位 1.91 モル%、アジピン酸単位 1.88 モル% であり、乳酸単位の平均連鎖長は 1.05、着色度は 30 であった。

【0160】

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は38であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、12.0 (cc/m²・day・atm) であり、高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表3に示す。

【0161】

【比較例6】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を15g、ネオペンチルグリコールを2.7g、アジピン酸3.64g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム(モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル)を仕込んだ(原料の仕込み組成は、グリコール酸単位94.28モル%、乳酸単位4.27モル%、ネオペンチルグリコール単位0.74モル%、アジピン酸単位0.71モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限值(0.005モル%)以下である)以外は、実施例3と同様に[工程(A)、(B)及び(C)]の重縮合操作を行い重量平均分子量16,200のグリコール酸共重合体を製造した。

【0162】

[工程(A)]において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示していた。この際、[工程(A)]終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は1,900、反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,100であり、反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は80分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、5,925であった。

【0163】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例3(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量44,500、融点208℃のグリコール酸共重合体(以下、結晶化グリコール酸共重合体I、と略記する)を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Iを用いて、実施例2(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

【0164】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は165,000、その共重合組成は、グリコール酸単位93.95モル%、ジグリコール酸単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位4.21モル%、ネオペンチルグリコール単位0.92モル%、アジピン酸単位0.89モル%であり、該乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は34であった。

【0165】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.3(cc/m²・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は110で褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表3に示す。

【0166】

【実施例7】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 338 g、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッドを 51 g、及び原料水溶液に対して、0.03 質量% の塩化第 1 錫（モノマー 1 g 当たり錫金属原子として 2.1×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 89 モル%、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位 11 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005 モル%）以下である）以外は、実施例 2 と同様に〔工程（A）、（B）及び（C）〕の重縮合操作を行い重量平均分子量 13,000 のグリコール酸共重合体を製造した。

【0167】

〔工程（A）〕において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146°C とほぼ一定値を示していた。この際、〔工程（A）〕終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1,900、反応温度が 190°C におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,100 であり、反応温度が 190°C を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 105 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 4,514 であった。

【0168】

（b）グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

（b-1）溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2（b-1）と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化处理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 42,900、融点 183°C のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体 J、と略記する）を作成した。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 J を用いて、実施例 2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0169】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は167,000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.97モル%、ジグリコール酸単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位11.00モル%を含有し、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位の平均連鎖長は1.03、着色度は29であった。

【0170】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は38であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.1 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)であり、高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表3に示す。

【0171】

【実施例8】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を338g、3-ヒドロキシブチリックアシッドを30g、及び原料水溶液に対して0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位89モル%、3-ヒドロキシブチリックアシッド単位11モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限值（0.005モル%）以下である）以外は、実施例2と同様に〔工程（A）、（B）及び（C）〕の重縮合操作を行い重量平均分子量13,700のグリコール酸共重合体を製造した。

【0172】

〔工程（A）〕において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×1

04Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示していた。この際、[工程(A)]終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は1,900、反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,100であり、反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は100分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,740であった。

【0173】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量43,000、融点184℃のグリコール酸共重合体(以下、結晶化グリコール酸共重合体K、と略記する)を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Kを用いて、実施例2(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

【0174】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は179,000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.97モル%、ジグリコール酸単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である3-ヒドロキシブチリックアシッド単位11.00モル%を含有し、3-ヒドロキシブチリックアシッド単位の平均連鎖長は1.02、着色度は28であった。

【0175】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は39であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、8.0

($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)であり、高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表3に示す。

【0176】

【実施例9】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量% L-乳酸水溶液を40.83g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。原料の仕込み組成は、グリコール酸単位89モル%、乳酸単位11モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限值（0.005モル%）以下である。

【0177】

その後、セパラブルフラスコを温度120℃のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分200回転として窒素気流下にて、1時間保持して脱水を行った。この後、反応温度を120℃のままで、 $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ で1時間、 $2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ で3時間、重縮合反応を実施した〔工程(A)〕。

〔工程(A)〕において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ とした時点から反応液の温度は116℃とほぼ一定値を示した。本工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は1,500であった。

【0178】

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで40分かけて徐々に昇温した〔工程(B)〕。反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は

1, 700であった。

引き続き反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分600回転に変更して、減圧度 $4.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ にて、190℃を越えた後の合計反応時間として2.5時間反応を継続し、重量平均分子量13,000のグリコール酸共重合体を得た〔(工程(C))〕。この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は110分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4,527であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0179】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量42,500、融点184℃のグリコール酸共重合体(以下、結晶化グリコール酸共重合体L、と略記する)を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Lを用いて、実施例2(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

【0180】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は178,000であり、その組成は、グリコール酸単位88.98モル%、ジグリコール酸単位0.02モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を11.00モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は28であった。

【0181】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は3.9であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、8.1 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。分析値及び評価結果を表4に示す。

【0182】

【実施例10】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

[工程(A)]における反応操作条件を、窒素気流下にて、1.5時間保持して脱水を行った後、オイルバス温度を150℃のままで、 $5.0 \times 10^4 \text{Pa}$ で1時間、 $2.5 \times 10^4 \text{Pa}$ で0.5時間、 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ で50分、 $5.0 \times 10^3 \text{Pa}$ で25分とした以外は、実施例2と同様に[工程(A)、(B)及び(C)]の重縮合操作を行い重量平均分子量12,800のグリコール酸共重合体を製造した。

【0183】

[工程(A)]において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ とした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した。この際、[工程(A)]終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は900、反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は1,100であり、反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は110分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,855であった。

【0184】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を実施例 2 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 42,800、融点 184℃ のグリコール酸共重合体 (以下、結晶化グリコール酸共重合体 M、と略記する) を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 M を用いて、実施例 2 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

【0185】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 148,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 88.93 モル%、ジグリコール酸単位 0.06 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を 11.01 モル% 含有し、乳酸単位の平均連鎖長は 1.05、着色度は 28 であった。

【0186】

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 44 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は $8.1 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 4 に示す。

【0187】

【実施例 11】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

[工程 (A)] 終了後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 190℃ まで 80 分かけて徐々に昇温した [工程 (B)] 以外は、実施例 10 と同様に [工程 (A) 及び (C)] の重縮合操作を行い、重量平均分子量 12,800

0 のグリコール酸共重合体を製造した。

【0188】

〔工程 (A) 〕において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とした時点から反応液の温度は 146°C とほぼ一定値を示した。この際、〔工程 (A) 〕終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 900、反応温度が 190°C におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,100 であり、反応温度が 190°C を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 100 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 4,740 であった。

【0189】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 (b-1) と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 43,500、融点 185°C のグリコール酸共重合体 (以下、結晶化グリコール酸共重合体 N と略記する) を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 N を用いて、実施例 2 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

【0190】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 132,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 88.91 モル%、ジグリコール酸単位 0.08 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を 11.01 モル% 含有し、乳酸単位の平均連鎖長は 1.02、着色度は 28 であった。

【0191】

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は48であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.0 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表4に示す。

【0192】

【実施例12】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

【工程(B)】終了後、引き続き反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分200回転を保持したこと、190℃を越えた後の合計反応時間として6時間反応を継続したこと以外は、実施例2と同様に【工程(A)】、(B)及び(C)の重縮合操作を行い、重量平均分子量12,000のグリコール酸共重合体を製造した。

【0193】

【工程(A)】において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ とした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した。この際、【工程(A)】終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は1,900、反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,100であった。反応温度が190℃を越えた時点を経験として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は290分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は1,634であった。

【0194】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2(b-1)と同様の方法で、溶融重

縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 42,800、融点 184℃ のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体 O、と略記する）を作成した。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 O を用いて、実施例 2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0195】

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 152,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 88.92 モル%、ジグリコール酸単位 0.07 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を 11.01 モル% 含有し、乳酸単位の平均連鎖長は 1.02、着色度は 28 であった。

【0196】

（d）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 46 であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、8.0 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 4 に示す。

【0197】

【実施例 13】

実施例 9 の「（a）低分子量グリコール酸共重合体の製造」記載の方法により、得られたグリコール酸共重合体を、反応時間を 1.5 時間とした以外は実施例 2（b-1）と同様の方法で、溶融重縮合を行った後、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量 20,000、融点 185℃ のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体 P、と略記する）を作成した。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Pを用いて、実施例2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0198】

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は93,000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.98モル%、ジグリコール酸単位0.02モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を11.00モル%含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は27であった。

【0199】

（d）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は38であり、ほぼ良好であった。溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.1（cc/m²・day・atm）であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。溶融成形シートの強度は4であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表4に示す。

【0200】

【比較例7】

（a）低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を349g、90質量%L-乳酸水溶液を39.3g、ネオペンチルグリコールを0.60g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ（原料の仕込み組成は、グリコール酸単位88.96モル%、乳酸単位10.88モル%、ネオペンチルグリコール単位0.16モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005モル%）以下である）後に、窒素置換を行った。その後、セパラブルフラスコを温度150℃のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分100回転とし、窒素気流下にて1.5時間保持して脱水を行った。次いで

、オイルバス温度を150℃のままで、 5.0×10^4 Paで1時間、 2.5×10^4 Paで0.5時間、 1.0×10^4 Paで20分重縮合反応を実施した。前記工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Paとした時点から反応液の温度は146℃であり、ほぼ一定値を示した。前記工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は400であった。

【0201】

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで120分かけて徐々に昇温した。反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は700であった。引き続き反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分600回転に変更し、減圧度 4.0×10^2 Paにて、190℃を越えた後の合計反応時間として3時間反応を継続し、重量平均分子量14,600のグリコール酸共重合体を得た。この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は120分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4,650であった。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0202】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量42,000、融点183℃のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体Q、と略記する）を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Qを用いて、実施例2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0203】

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は186,000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.59モル%、ジグリコール酸単位0.20モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位11.00モル%、ネオペンチルグリコール単位0.21モル%であり、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は40であった。

【0204】

（d）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は、8.7 (cc/m²・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は224であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表5に示す。

【0205】

【比較例8】

（a）低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を349g、90質量%L-乳酸水溶液を39.3g、ネオペンチルグリコールを0.60g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。原料の仕込み組成は、グリコール酸単位88.96モル%、乳酸単位10.88モル%、ネオペンチルグリコール単位0.16モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005モル%）以下である。

【0206】

その後、セパラブルフラスコを、温度150℃のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分100回転とし、窒素気流下にて1.5時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を150℃のままで、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ で0.5時間、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で20分重縮合反応を実施した。

前記工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した。前記工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は400であった。

【0207】

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで25分かけて徐々に昇温した。反応温度が190℃におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は500であった。引き続き反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分100回転のまま保持し、減圧度 $6.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ にて、190℃を越えた後の合計反応時間として20時間反応を継続し、重量平均分子量14,500のグリコール酸共重合体を得た。この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は810分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、704であった。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0208】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化処理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量44,000

0、融点182℃のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体R、と略記する）を作成した。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Rを用いて、実施例2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0209】

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は179,000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.58モル%、ジグリコール酸単位0.21モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位11.00モル%、ネオペンチルグリコール単位0.21モル%であり、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は39であった。

【0210】

（d）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.8 (cc/m²・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は242であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表5に示す。

【0211】

【比較例9】

（a）低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を349g、90質量%L-乳酸水溶液を39.3g、ネオペンチルグリコールを0.60g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。原料の仕込み組成は、グリコール酸単位88.96モル%

、乳酸単位 10.88 モル%、ネオペンチルグリコール単位 0.16 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値 (0.005 モル%) 以下である。

【0212】

その後、セパラブルフラスコを温度 150℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 100 回転として窒素気流下にて 1.5 時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を 150℃ のままで、 5.0×10^4 Pa で 1 時間、 5×10^4 Pa で 0.5 時間、 1.0×10^4 Pa で 50 分、 5.0×10^3 Pa で 20 分間、重縮合反応を実施した。

前記工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ であり、ほぼ一定値を示した。前記工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は 900 であった。

【0213】

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 190℃ まで 120 分かけて徐々に昇温した。反応温度が 190℃ におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は 1,500 であった。引き続き反応温度を 200℃ まで 10 分で昇温し、攪拌回転数を毎分 100 回転のまま保持し、減圧度 6.0×10^2 Pa にて、190℃ を越えた後の合計反応時間として 20 時間反応を継続し、重量平均分子量 15,600 のグリコール酸共重合体を得た。この際、反応液の温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 720 分であり、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 708 であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0214】

(b) グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量44,800、融点182℃のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体S、と略記する）を作成した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Sを用いて、実施例2 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

【0215】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は184,000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.62モル%、ジグリコール酸単位0.18モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位11.00モル%、ネオペンチルグリコール単位0.18モル%であり、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は37であった。

【0216】

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

熔融成形シートの酸素ガス透過度は8.8 (cc/m²・day・atm) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は196であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表5に示す。

【0217】

【比較例10】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量% L-乳酸水溶液を40.83g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテ

トライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。原料の仕込み組成は、グリコール酸単位 89 モル%、乳酸単位 11 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値（0.005 モル%）以下である。

【0218】

その後、セパラブルフラスコを温度 150℃ のアルミブロックヒーターで加熱し、攪拌回転数を毎分 200 回転として窒素気流下にて、1.5 時間保持して脱水を行った。この後、アルミブロックヒーターを 150℃ のままで、 5.0×10^4 Pa で 1 時間、 2.5×10^4 Pa で 0.5 時間、 1.0×10^4 Pa で 50 分、 5.0×10^3 Pa で 50 分、 2.0×10^3 Pa で 50 分重縮合反応を実施した。この間、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を 1.0×10^4 Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ であり、ほぼ一定値を示した。

【0219】

本工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は 1,900 であった。その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 190℃ まで 25 分かけて徐々に昇温した。反応温度が 190℃ におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は、2,100 であった。

引き続き、反応温度を 310℃ まで 45 分かけて徐々に昇温した後、攪拌回転数を毎分 600 回転に変更し、減圧度 4.0×10^2 Pa にて、190℃ を越えた後の合計反応時間として 2.5 時間反応を継続し、重量平均分子量 19,000 のグリコール酸共重合体を得た。

【0220】

この際、反応液の温度が 190℃ を越えた時点を経験として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 70 分であり、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は、6,760 であった。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った

【0221】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化処理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を実施例2 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量48, 300、融点182℃のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体T、と略記する）を取り出した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Tを用いて、実施例2 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

【0222】

(c) グリコール酸共重合体の分析値

固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は158, 000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.93モル%、ジグリコール酸単位0.06モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位11.01モル%を含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.02であったが、着色度は154であり、既に褐色であった。そのため、加工品用途として用いるには不十分な色調であったため、以後の評価は実施しなかった。

結果を表6に示す。

【0223】

【比較例11】

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を40.83g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として 2.2×10^{-6} モル）を仕込んだ後、窒素置換を行った。原料の仕込み組成

は、グリコール酸単位 89 モル%、乳酸単位 11 モル%、ジグリコール酸単位は、定量分析の下限値 (0.005 モル%) 以下である。

【0224】

その後、セパラブルフラスコを温度 180℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 200 回転として窒素気流下にて、3 時間保持して脱水を行い、反応温度を 180℃ のままで、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で 1 時間、 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ で 0.5 時間、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で 30 分、 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ で 30 分、 $2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ で 20 分重縮合反応を実施した。

本工程において、窒素気流下にて温度 180℃ のオイルバスに浸漬した後、反応温度が 160℃ を越えた時点でのグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 300 であった。本工程終了後の、グリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は 2,200 であった。

【0225】

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 190℃ まで 15 分かけて徐々に昇温した。反応温度が 190℃ におけるグリコール酸共重合体の分子量を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は 2,300 であった。

引き続き、反応温度を 200℃ まで 10 分で昇温し、攪拌回転数を毎分 600 回転に変更し、減圧度 $4.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ にて、190℃ を越えた後の合計反応時間として 2.5 時間反応を継続して、重量平均分子量 14,100 のグリコール酸共重合体を得た。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化させた後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の重合を行った。

【0226】

(b) グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 (b-1) と同様の方法で、熔融重

縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量43,600、融点183℃のグリコール酸共重合体（以下、結晶化グリコール酸共重合体U、と略記する）を作成した。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体Uを用いて、実施例2（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

【0227】

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は109,000、その共重合組成は、グリコール酸単位88.84モル%、ジグリコール酸単位0.14モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を11.02モル%を含有し、乳酸単位の平均連鎖長は1.02、着色度は38であった。

【0228】

（d）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.3 (cc/m²・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は4であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は158であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表6に示す。

【0229】

【参考例1】

以下の手順で、開環重合法によるグリコール酸-乳酸共重合体を合成した。

（a）重合用原料の調整

（a-1）精製グリコリドの調整

グリコリド250gを、脱水酢酸エチル500gに75℃で溶解させた後、室温にて10時間放置し析出させた。濾取した析出物を、室温で約500gの脱水酢酸エチルを用いて洗浄を行った。再度この洗浄操作を繰返した。洗浄物をナス

型フラスコ内に入れ、60℃に設定したオイルバスに浸漬し、24時間真空乾燥を行った。この乾燥物を用いて、単蒸留により精製グリコリド（沸点133～134℃/減圧度 $9 \times 10^2 \sim 8 \times 10^2$ Pa）95 gを得た後、乾燥窒素下で保存し、次の重合操作に供した。

【0230】

（a-2）精製ラクチドの調整

L-ラクチド250 gを、脱水トルエン500 gに80℃で溶解させた後、室温にて10時間放置して析出させた。濾取した析出物を、室温で約500 gの脱水トルエンを用いて洗浄を行った。再度この洗浄操作を繰返した後、洗浄物をナス型フラスコ内に入れ60℃に設定したオイルバスに浸漬して24時間真空乾燥を行い、精製L-ラクチド120 gを得た後に乾燥窒素下で保存し、次の重合操作に供した。

【0231】

（b-1）グリコール酸共重合体〔a〕の合成

乾燥窒素下にて、上記単量体の精製で得られたグリコリド84 gとラクチド19 g、及び触媒として2-エチルヘキサン酸錫0.03 gと脱水ラウリルアルコール0.01 gを、十分に乾燥した内部をテフロン（登録商標）コーティングした耐圧管に仕込んだ。打栓した後、130℃に設定した振とう型オイルバスに浸漬し、20時間振とうして重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、耐圧管から取り出した塊状ポリマーを約1 mm以下の細粒に粉碎した。この粉碎物を、脱水酢酸エチルを用いて10時間ソックスレー抽出した後、真空乾燥機内で24時間真空乾燥を行い、グリコール酸共重合体95 gを得た。

【0232】

（b-2）グリコール酸共重合体〔b〕の合成

乾燥窒素下にて、上記単量体の精製により得られたグリコリド84 g、ラクチド39 g及び触媒として2-エチルヘキサン酸錫0.037 gと脱水ラウリルアルコール0.012 gを十分に乾燥した内部をテフロン（登録商標）コーティングした耐圧管に仕込んだ。打栓した後、130℃に設定した振とう型オイルバスに浸漬し、20時間振とうして重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、耐

圧管から取り出した塊状ポリマーを約 1 mm 以下の細粒に粉碎した。この粉碎物を、脱水酢酸エチルを用いて 10 時間ソックスレー抽出した後、真空乾燥機内で 24 時間真空乾燥を行い、グリコール酸共重合体 116 g を得た。

【0233】

【比較例 12】

(a) グリコール酸共重合体の分析値

参考例 (b-1) で得られた開環重合法により得られたグリコール酸共重合体 [a] の重量平均分子量は 175,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 94.00 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位 6.00 モル%を含有し、ジグリコール酸単位は確認されなかった。乳酸単位の平均連鎖長は 2.08 であり、着色度は 30 であった。

【0234】

(b) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

参考例 (b-1) で得られたグリコール酸共重合体 [a] の溶融成形シートの酸素ガス透過度は $8.8 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体 [a] の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 92 であり、黄色に変色した。

分析値及び評価結果を表 6 に示す。

【0235】

【比較例 13】

(a) グリコール酸共重合体の分析値

参考例 (b-2) で得られた開環重合法により得られたグリコール酸共重合体 [b] の重量平均分子量は 183,000、その共重合組成は、グリコール酸単位 83.00 モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位である乳酸単位 17.00 モル%を含有し、ジグリコール酸単位は確認されなかった。乳酸単位の平均連鎖長は 2.36 であり、着色度は 29 であった。

【0236】

(b) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

参考例 (b-2) で得られたグリコール酸共重合体 [b] の溶融成形シートの強度は 5 以上で容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、酸素ガス透過度は $28 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、ガスバリアー性は低いものであった。また、溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 58 であり、黄色に変色した。

分析値及び評価結果を表 6 に示す。

【0237】

【参考例 2】

実施例 11 (b-2) で得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量を、トリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させなかったヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とした以外は、本発明実施の形態と同様の方法により測定したところ、グリコール酸共重合体の重量平均分子量は 583,000 であった。

【0238】

【表 1】

			実施例1	実施例2	実施例3
得られた 共重合体の 分析値	重量平均分子量(Mw)		123,000	186,000	182,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)		83.97	88.97	93.97
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	種類	乳酸	乳酸	乳酸
		含有率(モル%)	16.00	11.00	6.00
		平均連鎖長	1.08	1.02	1.02
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)		0.03	0.03	0.03
	ポリオール単位	種類	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—
	ポリカルボン酸単位	種類	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—
ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)		0.03	0.03	0.03	
樹脂の着色度		28	29	29	
評価値	溶融熱安定性評価後の着色度		36	38	43
	溶融成形シートの酸素ガス透過度 (cc/m ² ・day・atm)		9.1	8.0	7.2
	溶融成形シートの強度		4	5以上	5以上
	溶融成形シートの土中崩壊性		有り	有り	有り

— 印検出されないことを示す。

【0239】

【表 2】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
得られた 共重合体の 分析値	重量平均分子量(Mw)		75,000	109,000	164,000	122,000	187,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)		88.86	88.86	96.97	72.96	88.97
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	種類	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸
		含有率(モル%)	11.01	11.01	3.00	27.01	11.00
		平均連鎖長	1.02	1.02	1.01	1.14	1.62
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)		0.13	0.13	0.03	0.03	0.03
	ポリオール単位	種類	—	—	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—	—	—
	ポリカルボン酸単位	種類	—	—	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—	—	—
評価値	ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)		0.13	0.13	0.03	0.03	0.03
	樹脂の着色度		33	34	33	33	29
	溶融熱安定性評価後の着色度		172	175	115	39	105
	溶融成形シートの酸素ガス透過度 (cc/m ² ·day·atm)		8.2	8.2	7.0	35.0	8.4
	溶融成形シートの強度		2	4	5以上	4	5以上
溶融成形シートの土中腐壊性			有り	有り	有り	有り	有り

— 印検出されないことを示す。

【0240】

【表 3】

			実施例4	実施例5	実施例6	比較例6	実施例7	実施例8
得られた 共重合体の 分析値	重量平均分子量(Mw)		187,000	189,000	189,000	165,000	167,000	179,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)		88.94	88.63	88.25	93.95	88.97	88.97
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	種類	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸	6-ヒドロキシ ヘキサノイック アシッド	3-ヒドロキシ ブチリック アシッド
		含有率(モル%)	10.99	9.57	7.93	4.21	11.00	11.00
		平均連鎖長	1.01	1.05	1.05	1.02	1.03	1.02
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	ポリオール単位	種類	ネオペンチル グリコール	ネオペンチル グリコール	ネオペンチル グリコール	ネオペンチル グリコール	—	—
		含有率(モル%)	0.04	0.90	1.91	0.92	—	—
	ポリカルボン酸単位	種類	—	アジピン酸	アジピン酸	アジピン酸	—	—
		含有率(モル%)	—	0.87	1.88	0.89	—	—
ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)		0.07	1.80	3.82	1.84	0.03	0.03	
評価値	樹脂の着色度		29	30	30	34	29	28
	溶融熱安定性評価後の着色度		39	39	38	110	38	39
	溶融成形シートの酸素ガス透過度 (cc/m ² ・day・atm)		8.3	8.8	12.0	8.3	8.1	8.0
	溶融成形シートの強度		5以上	5以上	5以上	5以上	5以上	5以上
	溶融成形シートの土中腐壊性		有り	有り	有り	有り	有り	有り

— 印検出されないことを示す。

【0241】

【表 4】

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
得られた 共重合体の 分析値	重量平均分子量(Mw)		178,000	148,000	132,000	152,000	92,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)		88.98	88.93	88.91	88.92	88.98
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	種類	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸
		含有率(モル%)	11.00	11.01	11.01	11.01	11.00
		平均連鎖長	1.02	1.05	1.02	1.02	1.02
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)		0.02	0.06	0.08	0.07	0.02
	ポリオール単位	種類	—	—	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—	—	—
	ポリカルボン酸単位	種類	—	—	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—	—	—
	ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)		0.02	0.06	0.08	0.07	0.02
評価値	樹脂の着色度		28	28	28	28	27
	溶融熱安定性評価後の着色度		39	44	48	46	38
	溶融成形シートの酸素ガス透過度 (cc/m ² ·day·atm)		8.1	8.1	8.0	8.0	8.1
	溶融成形シートの強度		5以上	5以上	5以上	5以上	4
	溶融成形シートの土中腐蝕性		有り	有り	有り	有り	有り

— 印検出されないことを示す。

【0242】

【表 5】

			比較例7	比較例8	比較例9
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量(Mw)		186,000	179,000	184,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)		88.59	88.58	88.62
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	種類	乳酸	乳酸	乳酸
		含有率(モル%)	11.00	11.00	11.00
		平均連鎖長	1.02	1.02	1.02
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)		0.20	0.21	0.18
	ポリオール単位	種類	ネオペンチル グリコール	ネオペンチル グリコール	ネオペンチル グリコール
		含有率(モル%)	0.21	0.21	0.20
	ポリカルボン酸単位	種類	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—
	ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)		0.41	0.42	0.38
評価値	樹脂の着色度		40	39	37
	溶融熱安定性評価後の着色度		224	242	196
	溶融成形シートの酸素ガス透過度 (cc/m ² ・day・atm)		8.7	8.8	8.8
	溶融成形シートの強度		5以上	5以上	5以上
	溶融成形シートの土中崩壊性		有り	有り	有り

— 印検出されないことを示す。

【0243】

【表 6】

			比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量(Mw)		158,000	109,000	175,000	183,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)		88.93	88.84	94.00	83.00
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	種類	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸
		含有率(モル%)	11.01	11.02	6.00	17.00
		平均連鎖長	1.02	1.02	2.08	2.36
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)		0.06	0.14	—	—
	ポリオール単位	種類	—	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—	—
	ポリカルボン酸単位	種類	—	—	—	—
		含有率(モル%)	—	—	—	—
ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)		0.06	0.14	—	—	
樹脂の着色度		154	38	30	29	
評価値	溶融熱安定性評価後の着色度		測定実施せず	158	89	58
	溶融成形シートの酸素ガス透過度 (cc/m ² ・day・atm)		測定実施せず	8.3	8.8	28.0
	溶融成形シートの強度		測定実施せず	4	5以上	5以上
	溶融成形シートの土中崩壊性		有り	有り	有り	有り

—印検出されないことを示す。

【0244】

【発明の効果】

本発明のグリコール酸共重合体は、熔融成形加工時において高い熱安定性を有し、高い温度における熔融成形加工においても着色が少なく、高い品質を維持する。

また、本発明のグリコール酸共重合体を熔融成形加工して得られる成形体は、高いバリアー性と十分に高い機械強度を有すると共に、生分解性を有する。そのため、容器、フィルム等の包装材料用原料として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い熱安定性を有し、溶融成形加工時においても着色が少なく、優れた品質を有し、成形体が高いバリアー性と十分に高い機械強度を有するグリコール酸共重合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量100,000以上で、グリコール酸単位含有率80.00モル%以上95.00モル%以下のグリコール酸共重合体であって、下記〔1〕及び〔2〕を満たすグリコール酸共重合体。

〔1〕グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位を5.00モル%以上含有し、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位の平均連鎖長が1.50以下。

〔2〕ジグリコール酸単位含有率が0.10モル%以下。

【選択図】 選択図なし。

特願 2 0 0 2 - 2 7 7 6 4 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.